

97471

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington-
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopen-
hagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen,
A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-
London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat,
T. E. THORPE-London, A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und
anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich

und

F. W. Küster
in Clausthal.

Zweiundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1900.

Zeitschrift

Angewandte Chemie

herausgegeben von

Dr. Hermann

Die Zeitschrift ist eine Fortsetzung der "Zeitschrift für analytische Chemie", welche von 1857 bis 1871 unter der Leitung von Dr. Hermann v. Salmuth erschienen ist. Sie enthält alle Nachrichten über die Fortschritte der analytischen Chemie, sowie die neuesten Methoden der analytischen Chemie. Die Zeitschrift ist eine Fortsetzung der "Zeitschrift für analytische Chemie", welche von 1857 bis 1871 unter der Leitung von Dr. Hermann v. Salmuth erschienen ist. Sie enthält alle Nachrichten über die Fortschritte der analytischen Chemie, sowie die neuesten Methoden der analytischen Chemie.

Herausgegeben von Dr. Hermann

Verlag von

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 28. Oktober 1899.

	Seite
F. FOERSTER, Zur Theorie der elektrolytischen Bildung von Hypochlorit und Chlorat	1
ERICH MÜLLER, Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden. Mit 14 Figuren im Text	33
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XX. Mitteilung: Über rhodanatokobaltiake und strukturisomere Salze. Experimentell bearbeitet von H. MÜLLER, R. KLEIN und F. BRÄUNLICH	91
EDMUND GRAEFE und MORITZ ECKARDT, Über die Darstellung von Cäsium aus seinem Karbonate	158
F. W. KÜSTER, Über die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Karbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung	161
H. NEUBAUER, Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse	162
F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN, Über die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse	163

Heft 2.

Ausgegeben am 4. November 1899.

RICHARD JOS. MEYER und HANS BEST, Über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid	169
RICHARD JOS. MEYER und HANS BEST, Notizen über Chromylchlorid, Chromchromsäure und Amidochromsäure	192
F. A. GOOCH und FREDERICK H. MORLEY, Die Bestimmung des Goldes nach der jodometrischen Methode	200
MARTHA AUSTIN, Die Ammoniumdoppelphosphate von Beryllium, Zink und Cadmium in analytischer Beziehung	207
THEODORE WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER, Revision des Atomgewichtes von KOBALT. III. Mitteilung	221
F. A. GOOCH und DE FOREST BALDWIN, Die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers	235

Heft 3.

Ausgegeben am 15. November 1899.

RICHARD LORENZ, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. Mit 4 Figuren im Text	241
R. F. WEINLAND u. O. KÖPPEN, Über fluorierte saure Jodate und über ein fluoriertes Cäsiumperjodat	256
R. F. WEINLAND und O. KÖPPEN, Über einige Doppelsalze vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle	266
W. J. VAN HETEREN, Notizen über NOCl und seine Verbindungen . . .	277
W. HERZ, Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Mangansalzen und Ammoniak	279
F. KEHRMANN, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VIII. Abhandlung	285
PHILIP E. BROWNING, Die titrimetrische Bestimmung des Cers	297

Heft 4.

Ausgegeben am 12. Dezember 1899.

J. M. VAN BEMMELEN, Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren. Unter Mitwirkung von C. HOITSEMA und E. A. KLOBBIE. Mit 11 Figuren und einer Karte im Text	313
PHILIPP E. BROWNING und GEORGE P. HUTCHINS, Die Bestimmung des Thalliums als Chromat	380
N. S. KURNAKOW und N. J. GWOSDAREW, Über die Äthylendiaminverbindungen des Palladiums	384

Heft 5.

Ausgegeben am 10. Januar 1900.

C. BENEDICKS, Beiträge zur Kenntnis des Gadoliniums. Mit 2 Figuren im Text	393
JAN V. ZAWIDZKI, Über Rhodanatokobaltiake	422
F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. III.	424
A. MIOLATI, Zur Kenntnis des Platintetrachlorids. Mit 3 Figuren im Text	445
N. S. KURNAKOW, Über die Äthylenverbindungen des Nickels	466

Referate.

Referate	164, 308, 388, 471
Bücherschau	311, 390, 473

Zur Theorie der elektrolytischen Bildung von Hypochlorit und Chlorat.

Von

F. FOERSTER.

I. Einleitung.

Die Herstellung chlorsaurer Salze durch Elektrolyse der Lösungen von Alkali- oder Erdalkalichloriden darf heute als ein von der Elektrochemie endgültig erobertes Arbeitsfeld ohne Bedenken bezeichnet werden. Während hierbei die Technik zunächst den Kathodenraum vom Anodenraum trennte und das im ersteren entstandene Alkali dem letzteren zur Bindung des hier freiwerdenden Chlors dauernd zuführte, fanden sich, und zwar zuerst durch OETTEL's schöne Untersuchungen, bald mancherlei Mittel und Wege, chlorsaure Salze mit befriedigender Stromausbeute elektrolytisch herzustellen, ohne daß es nötig war, die Elektroden in zwei durch ein Diaphragma von einander gesonderten Räumen anzubringen. Auch technisch wurden derartige Verfahren bald wertvoll ausgestaltet, und wenn neuere Angaben¹ allgemein zutreffen, so wird auch da, wo zuerst das ältere Verfahren betrieben wurde, heute das Chlorat in diaphragmenlosen Zellen dargestellt.

Für die Theorie bieten gerade die letzteren Arbeitsweisen mancherlei Interessantes; es haben sich deshalb auch in der jüngsten Zeit mehrere Untersuchungen mit den hier auftauchenden Fragen beschäftigt. Da mir aber hierdurch die Sache doch noch keineswegs genügend geklärt schien, so veranlaßte ich während des letzten Wintersemesters etwas umfangreichere Untersuchungen, welche sowohl die auf rein chemischem als auch die auf elektrolytischem Wege vor sich gehende Bildung chlorsaurer Salze zum Gegenstande hatten. Die Ergebnisse der ersteren sind von Herrn Dr. F. JORRE

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 374.

und mir bereits veröffentlicht,¹ diejenigen der zweiten wird Herr Dr. E. MÜLLER im Anschluß an diese Ausführungen mitteilen, welche den Zweck haben, die für mich bei der Anregung dieser Arbeiten leitenden Gesichtspunkte darzulegen. Diese waren lediglich theoretische; es muß daher zunächst auf den zu Beginn unserer Arbeit herrschenden Stand der Theorie der elektrolytischen Chloratbildung näher eingegangen werden.

II. Besprechung früherer Untersuchungen über die elektrolytische Chloratbildung ohne Diaphragma.

Sehen wir von allerlei zerstreuten und unvollständigen Untersuchungen ab, so sind die ersten eingehenden Arbeiten, welche über die Vorgänge bei der Elektrolyse von neutralen, wässrigen Lösungen der Chloride der Alkalien und Erdalkalien veröffentlicht wurden, im Jahre 1889 im Dresdener Laboratorium unter HEMPEL's Leitung von FOGH² ausgeführt worden, wobei auch zum ersten Male die hohe Bedeutung der Gasanalyse für das Studium derartiger Vorgänge in gebührendes Licht gesetzt wurde.

Trennte ein Diaphragma Kathoden- und Anodenraum, so entwich hier Chlor und entstand dort freies Hydroxyd; blieben beide Räume ungetrennt, so traten dieselben Stoffe auf, welche entstehen, wenn Chlor auf freies Alkali wirkt, nämlich Hypochlorit und Chlorat. Freilich ist die Menge des ersteren beschränkt und bleibt im Verlauf auch einer längeren Elektrolyse fast konstant, da fortwährend Anteile des Hypochlorits wieder verschwinden und in Chlorat übergehen. Dessen Menge nimmt daher dauernd zu, und es ist möglich, sehr große Anteile des ursprünglichen Chlorids in Chlorat überzuführen. Die entstehenden Mengen von Chlorsauerstoffsalzen waren aber keineswegs die nach der aufgewandten Strommenge zu erwartenden, sondern blieben sehr erheblich hinter dieser zurück. Als Hauptgrund hierfür wurde die Reduktionswirkung des kathodischen Wasserstoffes erkannt, von welcher angenommen wurde, daß sie sich sowohl auf Hypochlorite wie auf Chlorate erstreckte. Ein weiterer Stromverlust fand durch anodische Sauerstoffentwicklung statt, welche FOGH als auf einer Zersetzung des Hypochlorits durch den Strom beruhend auffaßt. Da sie ihrem Umfange nach unverändert bleibt, auch wenn das Chlorat in der Lösung bedeutend zunimmt,

¹ *Journ. pr. Chem.* (N. F.) **59**, 53.

² Inaugural-Dissertation, Jena 1889 (Druck von B. G. TEUBNER, Dresden).

so ist dieses für das Auftreten von Sauerstoff an der Anode nicht verantwortlich zu machen.

Diese Untersuchungen wurden im Jahre 1894 von OETTEL¹ wieder aufgenommen. Er führt die Entstehung von Sauerstoff an der Anode darauf zurück, daß hier die Anionen des Hypochlorits neben denen des Chlorids entladen werden. Das bedeutet aber keinen Verlust an schon gebildetem Hypochlorit, da dessen Anionen ebenso wie die anderer Sauerstoffsäuren wieder in die Lösung zurückkehren; vielmehr zeigt eine Sauerstoffentwicklung an der Anode nur an, daß hier ein gewisser Teil der Stromarbeit nicht zur Entladung von Chlor, also zur Bildung neuen Hypochlorits und Chlorats beigetragen hat. Es ist also die an der Anode freiwerdende Menge Sauerstoff ein unmittelbares Maß für den hier eintretenden Stromverlust. Da andererseits der Wasserstoffverlust an der Kathode die Menge des durch Reduktion wieder verschwundenen, bei der Einwirkung des Chlors auf das kathodische Alkali gebildeten aktiven Sauerstoffes bezeichnet, so erlaubt die Analyse der aus der Zersetzungszelle entweichenden Gase und ein Vergleich ihrer Menge mit denen, welche aus einem in den Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltameter in der gleichen Zeit erhalten werden, in jedem Augenblick die Stromausbeute in der vom Strom dauernd durchflossenen Zelle zu bestimmen und die an den Elektroden verlaufenden Vorgänge getrennt zu überwachen.

OETTEL zeigte, daß an Platinkathoden, wie er sie benutzte, die Reduktionswirkung des Stromes sich lediglich auf das Hypochlorit und nicht auf das Chlorat erstreckte,² es war also damit das Hypochlorit als die alleinige Ursache der Stromverluste bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen nachgewiesen. Andererseits nahm auch OETTEL wie FOGH an, daß das bei der Einwirkung des anodischen Chlors auf das von der Kathode kommende Alkali zunächst entstehende Hypochlorit die Ursprungssubstanz für das weiter sich bildende Chlorat sei, und zwar folgert er aus einigen, die Art der Einwirkung von Chlorgas auf Alkalihydrat betreffenden Versuchen, daß auch bei der Elektrolyse die Chloratbildung nur beim Zusammentreffen von Hypochlorit mit von der Anode kommendem überschüssigem Chlor erfolgen kann. Die Stromausbeuten an Chlorat können

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 354.

² Ich habe gezeigt (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 386), daß an Eisenkathoden auch Chlorate reduziert werden.

aber so lange nur geringe sein, unter günstigen Umständen wenig mehr als 30%, als die Quelle dieses Salzes, das Hypochlorit, durch den Strom zu einem erheblichen Teil immer wieder in Chlorid zurückverwandelt wird. Geling es, die Hypochloritmenge herabzusetzen, ohne dadurch die Chloratbildung zu schädigen, so mußte eine günstigere Stromausnutzung für die Erzeugung von Chlorat zu erreichen sein.

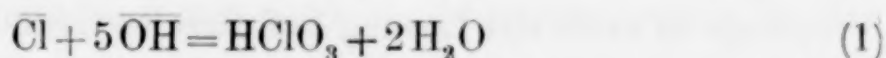
Einen Weg hierzu fand OETTEL¹ sehr bald in einem Zusatz reichlicherer Mengen von Alkalihydrat zu den zu elektrolysierenden Chloridlösungen. Macht man den Elektrolyten in Bezug auf freies Alkali $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ normal, so erwies sich der Verlauf der Elektrolyse gegenüber demjenigen in neutraler Lösung nur wenig verändert. Wird aber der Alkaligehalt so weit gesteigert, daß die Lösung in dieser Hinsicht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ normal wird, so tritt eine sehr bedeutende Änderung des Gesamtbildes der Erscheinungen ein. Während nach 1 bis 2 stündiger Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen das Hypochlorit gegenüber dem Chlorat noch deutlich vorwaltet, tritt es in stärker alkalischer Lösung fast ganz in den Hintergrund, und das Chlorat wird nahezu ausschließliches Produkt der Elektrolyse. OETTEL deutet diese Thatsachen dahin, daß bei Gegenwart einer genügenden Menge von Alkali das Chlorat elektrolytisch unmittelbar durch einen anodischen Vorgang sich bildet, ohne daß Hypochlorit als Zwischenprodukt seine Entstehung vermittelt. Freilich wird dabei viel mehr Sauerstoff an der Anode entwickelt, als in neutraler Lösung, indem stets mehr als 30% der anodischen Stromarbeit darauf verwandt werden; dafür aber entfällt angesichts der geringfügigen Hypochloritmenge auf die kathodische Reduktion nur ein sehr geringer Anteil der Stromarbeit, so daß Stromausbeuten an Chlorat von 60—64% zu erreichen sind.

Diese Ergebnisse OETTEL's fanden eine weitere eingehende Erörterung bei Gelegenheit der Versuche von HABER und GRINBERG² über die Erscheinungen bei der Elektrolyse der Salzsäure. Solange diese konzentriert ist, entsteht dabei an der Anode fast ausschließlich Chlor. Wird die Salzsäure aber immer verdünnter, so gesellen sich zu dem Chlor immer erheblichere Mengen Sauerstoff, und man muß annehmen daß mit abnehmender Chloridkonzentration die Hydroxylionen des Wassers immer mehr neben den Chlorionen am

¹ Zeitschr. Elektrochem. 1, 474.

² Z. anorg. Chem. 16, 198 und 329.

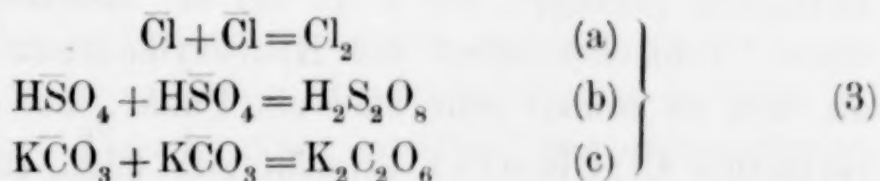
anodischen Entladungsvorgänge teilnehmen. War die Salzsäure normal, also 3.65%ig, so belief sich der Sauerstoffgehalt des Anodengases je nach der Stromdichte auf 1 bis 3.4%, und dieser Betrag stieg auf das Zehnfache und mehr an, wenn die Salzsäure $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{30}$ normal war. Gleichzeitig mit der anodischen Sauerstoffentwicklung treten aber, wie HABER und GRINBERG fanden, gewisse Mengen von Chlorsäure und von Überchlorsäure auf, welche mit der Zunahme jener zunächst ansteigen und für $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure auf etwa $\frac{1}{3}$ der der Strommenge entsprechenden anwachsen, bei weiterer Verdünnung der Säure aber wieder etwas geringer werden. Der Vorgang bei dieser Entstehung der Chlorsäure wird so aufgefaßt, daß im Augenblicke gleichzeitiger Entladung ein Teil der Chlor- und Hydroxylionen im Sinne der Gleichung:



sich zusammenfügt; die neben der Chlorsäure auftretende Überchlorsäure verdankt ihre Bildung wahrscheinlich der weiteren Oxydation der Chlorsäure, entsprechend der Gleichung:



Es wurden hier also ähnliche Vereinigungen verschiedener Ionen im Augenblicke der Entladung angenommen, wie wir es für gleichartige Ionen vielfach bei ihrer Abscheidung aus dem Elektrolyten annehmen müssen:



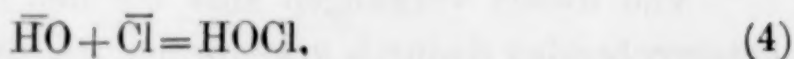
Von diesen Vorgängen sind die den Gleichungen (3b) und (3c) entsprechenden dadurch gekennzeichnet, daß sie auf niedere Temperaturen beschränkt sind, und auch die Chlorsäurebildung bei der Elektrolyse der Salzsäure wird durch Temperatursteigerung ganz erheblich beeinträchtigt zu Gunsten der Entwicklung freien Sauerstoffes. Ferner ist, wie bekannt, der Vorgang der Überschwefelsäurebildung an das Vorhandensein einer glatten Anode gebunden, und ähnlich tritt die Chlorsäure elektrolytisch viel reichlicher an einer glatten als einer plattinierten Anode auf, also Grund genug zur Aufstellung der durch Gleichung (1) gekennzeichneten Annahme.

Nun ist auch bei der von OETTEL beobachteten Chloratbildung in alkalischen Chloridlösungen die Möglichkeit gegeben, daß Chlor-

und Hydroxylionen gleichzeitig an der Anode entladen werden, und andererseits wird auch unter diesen Bedingungen, wenigstens bei der niederen Stromdichte von 0.0146 Amp./qcm mit steigender Temperatur die Chloratausbeute geringer, die Sauerstoffentwicklung lebhafter. HABER stellt daher diese Erscheinungen mit dem Vorgange der Chlorsäurebildung bei der Elektrolyse der Salzsäure auf gleiche Stufe, d. h. er nimmt auch in alkalischer Chloridlösung eine durch einen besonderen Anodenvorgang hervorgerufene primäre Bildung von Chlorsäure im Sinne der Gleichung (1) an, und eine nähere Erörterung der Einzelheiten dieser Erscheinungen stützt diese Deutung.

War es so gelungen, die in saurer und die in alkalischer Lösung sich vollziehende elektrolytische Chloratbildung unter einheitliche Gesichtspunkte zu fassen, so versuchte HABER nun auch, die Vorgänge in neutraler Lösung auf dieselbe Grundlage zurückzuführen. Während aber dort keine bzw. sehr geringe Mengen von Hypochlorit auftraten, waren hier gerade verhältnismäßig beträchtliche Mengen dieser Verbindungsstufe in Betracht zu ziehen.

Aus der Thatsache, daß nach OETTEL's Angabe stets in der ersten Zeit der Elektrolyse einer neutralen Chloridlösung freies Chlor entweicht, folgt, daß der Elektrolyt dabei schwach alkalisch wird. HABER nimmt nun an, daß dadurch eine Hydroxylkonzentration erreicht wird, bei welcher auch in hoch konzentrierter Chloridlösung an der Anode Chlor- und Hydroxylionen ähnlich zur gleichzeitigen Entladung gelangen, wie z. B. bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure. Zunächst steigt die Hydroxylkonzentration in der Lösung an, und es kommt sehr bald ein Punkt, bei dem das Entladungsverhältnis $\text{Cl}:\text{OH}=1:1$ erreicht ist; dann entsteht nach HABER's Vorstellung unterchlorige Säure:



Bei Gegenwart von Salzsäure kann diese nicht bestehen; erst eine neutrale oder schwach alkalische Lösung giebt ihr die Existenzmöglichkeit, und durch das von der Kathode kommende Alkali wird sie zu Hypochlorit neutralisiert. Dieser anodische Vorgang erfolgt schon im Anfange der Elektrolyse, noch ehe erhebliche Sauerstoffmengen entweichen, und muß daher glatt, ohne nennenswerten Sauerstoffverlust, vor sich gehen.

Steigt in der Lösung die Hydroxylkonzentration weiter, so wird, wenn nur primäre Ionenvorgänge an der Anode sich abspielen, das Verhältnis der an der Entladung teilnehmenden OH^- - und Cl^- -

Ionen sehr viel schneller sich zu Gunsten der ersteren, leichter entladbaren Ionen verschieben, und bald wird dasselbe sich so gestalten, daß $\overline{\text{OH}}:\overline{\text{Cl}} > 5:1$ ist, daß also Chlorat entstehen kann, während gleichzeitig Sauerstoff entweicht. Bis dieser Punkt erreicht ist, wird Hypochlorit neben Chlorat gebildet werden, und zwar allmählich immer weniger von jenem und immer mehr von diesem, nachher aber so gut wie ausschließlich Chlorat.

Die Quelle für eine Hydroxylvermehrung sieht HABER einerseits in dem anfangs noch vor sich gehenden Verluste von Chlor aus der Lösung, andererseits aber glaubt er auch eine Hydrolyse des Hypochlorits dafür verantwortlich machen zu können. Seine Auffassung unterscheidet sich also von derjenigen FOGH's und OETTEL's dadurch, daß er das Hypochlorit einerseits als primär gebildet und andererseits höchstens teilweise und mittelbar als Ausgangsprodukt für das Chlorat ansieht, dies vielmehr auch in neutraler Lösung als im wesentlichen durch primäre Ionenreaktion entstehend annimmt.

Freilich läßt er die Möglichkeit offen, daß neben diesen primären Vorgängen in neutraler Lösung auch sekundäre Einwirkung anodisch entstandenen freien Chlors auf das von der Kathode kommende Alkali stattfinden und so auf dem gewöhnlichen chemischen Wege zur Entstehung von Hypochlorit und Chlorat führen könne. Er betont, daß die zur näheren Erörterung gerade der Verhältnisse bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen nötigen experimentellen Grundlagen noch fehlen.

Soweit solche aber vorhanden waren, so genügten sie doch, um dem die Erscheinungen in neutralen Alkalichloridlösung betreffenden Theile der HABER'schen Theorie etwas zweifelnd gegenüberzutreten. Die als Gas aus der Lösung entweichenden Chlormengen sind so kleine, daß sie OETTEL bei der Berechnung seiner Stromausbeuten von Anfang an vernachlässigt hat, also kann auch das in der Lösung auftretende freie Alkali nur von sehr geringer Konzentration sein. Auf der anderen Seite aber änderte, wie schon bemerkt, nach OETTEL's Versuchen ein Gehalt von 0.3% KOH in einer Chlorkaliumlösung nur wenig an dem für neutrale Lösungen gefundenen Gesamtbilde der elektrolytischen Erscheinungen. Wenn nach HABER schon die durch das Entweichen von Chlor bedingte geringe Alkalität zur Chloratbildung führt, so hätte ein solcher Alkalizusatz doch erst recht die Chloratbildung gegenüber der Hypochloritbildung in den Vordergrund stellen, also die kathodische Reduktion stark vermindern müssen; in Wirklichkeit aber erlitt diese bei 0.3% Kaligehalt

gegenüber der in neutraler Lösung zu beobachtenden nur eine ganz geringe Einbuße.

Vor allem aber zeigen die Verhältnisse der Elektrolyse alkalischer und neutraler Chloridlösungen nach OETTEL's Versuchen darin eine sehr große Verschiedenheit, daß dort unter Umständen mit steigender Temperatur die Chloratbildung ab-, die Hypochloritbildung zunimmt, während hier das Gegenteil der Fall ist. Wenn HABER annimmt, daß bei erhöhter Temperatur gerade die Vorgänge, welche zwischen verhältnismäßig viel Ionen stattfinden, wie die Chloratbildung, zu Gunsten derer zwischen wenigen Ionen, also der Hypochloritbildung, zurückgedrängt werden, so zeigen die Thatsachen, daß diese Vorstellung für das Verhalten neutraler Chloridlösungen nicht recht zutreffend ist.

Auch die bald nach dem Erscheinen der HABER'schen Arbeit von BISCHOFF und mir¹ über das Verhalten neutraler Chlorcalciumlösungen bei der Elektrolyse mitgeteilten Erfahrungen ergaben Thatsachen, welche schwer in den Rahmen der HABER'schen Vorstellungen zu bringen waren. Es zeigte sich, daß bei der Elektrolyse neutraler Chlorcalciumlösungen ein Diaphragma von Kalkhydrat an der Kathode auftrat und die Reduktion des Hypochlorits auf einen sehr geringen Betrag herabsetzte. Obgleich durch das Ausfallen des Kalkes die Hydroxylkonzentration in der Lösung so weit herabging, daß freie unterchlorige Säure reichlich in der Lösung vorhanden war, so konnte, auch trotz der geringen Reduktion, doch gegenüber neutralen Alkalichloridlösungen ein Ansteigen des Hypochlorits nicht bemerkt werden, wohl aber war die Chloratmenge so bedeutend, daß die Stromausbeute sich bis fast auf 90% der theoretischen belief. Im übrigen entsprach, zumal hinsichtlich des Einflusses der Temperatur, das Verhalten der Chlorcalciumlösungen bei der Elektrolyse demjenigen neutraler Alkalichloridlösungen. Später² zeigte sich, daß sogar noch nach Unterbrechung des Stromes in Chlorcalciumlösungen Chlorat auf Kosten des in der Lösung vorhandenen Hypochlorits weiter entstand, ein Beweis dafür, daß, im Sinne der Auffassung von FOGH und OETTEL, derartige rein chemische Umsetzungen auch während der Elektrolyse eine Rolle spielen, und im vorliegenden Falle, bei dem Hydroxylmangel in der Lösung, wohl im wesentlichen zur Deutung der Chloratbildung herangezogen werden mußten.

¹ *Z. Elektrochem.* 4, 464.

² *Journ. pr. Chem.* a. a. O. S. 99.

Im Anschluß an unsere, frühere Beobachtungen von ihm bestätigende Mitteilung hat dann OETTEL¹ hervorgehoben, daß die elektrolytische Chloratbildung sehr wahrscheinlich auf zwei ganz verschiedene, teilweise neben einander verlaufende Vorgänge zurückzuführen sei, die er folgendermaßen kennzeichnet:

„a) Chloratbildung über das Hypochlorit hinweg. Aus den zunächst entstandenen Produkten, Alkalihydroxyd und Chlor, bildet sich Hypochlorit, welches durch weitere Einwirkung von Chlor, zum Teil auch durch direkte elektrolytische Oxydation, in Chlorat übergeführt wird.

b) Direkte Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abscheidung an der Anode.

In neutraler Lösung vollzieht sich vornehmlich die Reaktion a), in schwach alkalischer Lösung spielen sich beide Vorgänge neben einander ab, in stärker alkalischer herrscht die Reaktion b) vor, während a) nahezu völlig zurücktritt, überall gleiche Anodenstromdichte vorausgesetzt.“

Diese scharfe Unterscheidung fand noch keine Beachtung bei einer kurz nach der OETTEL'schen Arbeit veröffentlichten Untersuchung von WOHLWILL.² Dieser legte besonderen Wert darauf, den Einfluß des Anodenpotentials auf die Mannigfaltigkeit der Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse festzustellen.

WOHLWILL's Arbeit zerfällt in zwei Teile. Im ersten versucht er, nach dem von NERNST und GLASER³ mit so wertvollem Erfolge benutzten Verfahren der Bestimmung von Knickpunkten in den die Abhängigkeit der Stromstärke von der stetig ansteigenden Spannung des elektrolysierenden Stromes wiedergebenden Kurven, diejenigen Spannungen der Anode gegen eine Wasserstoffelektrode kennen zu lernen, bei denen die Elektrolyse einer gegebenen Alkalichloridlösung lebhafter wird.

Es zeigte sich, daß eine in Bezug auf freies Alkali $1/100$ bis $1/1000$ normale, in Bezug auf Chlornatrium aber normale Lösung zunächst einen etwas stärkeren oder schwächeren Knick in der Kurve zeigte, wenn die vorhandene Spannung die Entladung der Hydroxyle erlaubte, daß aber ein steiles, eine lebhafte Elektrolyse

¹ Zeitschr. Elektrochem. 5, 1.

² Zeitschr. Elektrochem. 5, 52.

³ Zeitschr. Elektrochem. 4, 373 und 424.

anzeigendes Ansteigen der Kurve erst eintrat, nachdem die zur Entladung der Chlorionen notwendige Spannung erreicht war, d. h. wenn diese den aus der Haftintensität der Cl^- - und der H^+ -Ionen unter den herrschenden Bedingungen berechneten Wert ein wenig überschritten hatte. Bei stärker alkalischen Lösungen war die der Entladung von Chlorionen vorausgehende Hydroxylentladung so stark, daß sich die erstere nicht mehr besonders in der Kurve hervorhob.

WOHLWILL glaubte, daß, wenn Chlor- und Hydroxylionen sich wirklich im Augenblicke der Entladung vereinigen können, schon unter der zur Abscheidung von gasförmigen Chlor notwendigen Spannung lebhaftere Elektrolyse eintreten müsse. Aus seinem Befunde schließt er nun ganz allgemein, daß in Chloridlösungen primär stets Chlorionen zu freiem Chlor entladen werden, sobald das Anodenpotential einen die Haftintensität der Chlorionen übersteigenden Wert annimmt, daß dann also stets auf sekundärem Wege zunächst Hypochlorit aus der Umsetzung des frei gewordenen Chlors mit Alkalihydrat sich bildet.

Ferner fand WOHLWILL, daß schwach alkalische Chloridlösungen mit geringem Hypochloritgehalt den der Hydroxylentladung entsprechenden Knick in der Kurve verschärft zeigten, während ein der Entladung von ClO^- -Ionen entsprechender Knick nicht zu beobachten war. Daraus folgt, daß die ClO^- -Ionen infolge ihrer Oxydationsfähigkeit zu ClO_3^- -Ionen die Hydroxylentladung begünstigten, aber selbst an der Elektrolyse nicht theilnahmen.

So interessant und wertvoll diese Versuchsergebnisse sind, zumal im Hinblick auf den Nachweis der sekundären Hypochloritbildung, so darf man ihnen doch keine größere Bedeutung zugestehen, als die Bedingungen, unter denen sie gewonnen wurden, erlauben: sie kennzeichnen diejenigen primären Vorgänge, welche bei sehr niedriger Stromdichte für den Verlauf der Alkalichloridelektrolyse, und zwar bei Gegenwart sehr kleiner Hypochloritmengen, maßgebend sind, gestatten aber nicht, z. B. Vorgänge wie eine unmittelbare Vereinigung von Chlor- und Hydroxylionen, oder eine Entladung von ClO^- -Ionen ganz allgemein auszuschließen. Derartige Vorgänge können unter veränderten Versuchsbedingungen sehr wohl eintreten, auch wenn sie sich bei dem beschriebenen Studium der Zersetzungskurven nicht bemerkbar gemacht haben.

Im zweiten Teil seiner Arbeit hat WOHLWILL das Anodenpotential gegenüber dem Elektrolyten, zumeist einer 20 g NaCl und

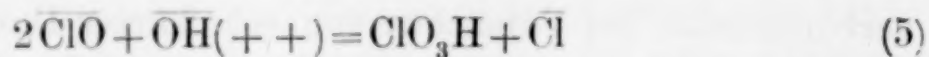
4 g NaOH in 100 ccm enthaltenden, also durch freies Alkali normalen Lösung, willkürlich und stetig geändert und den Einfluss untersucht, welchen diese Änderung auf die im Elektrolyten auftretenden Mengen an Hypochlorit und Chlorat ausübt. Dieser war hierbei teils in Ruhe, teils strömte er mit bestimmter Geschwindigkeit an der Anode vorbei.

Betrug die Spannung der Anode gegen eine Normalwasserstoffelektrode 1.3 bis 1.4 Volt, also weniger als zur Hydroxylentladung notwendig ist, so wurde doch schon eine sehr kleine Menge von Hypochlorit in der Lösung gefunden, und auch oberhalb 1.6 Volt entstanden zunächst zwar geringfügige, aber stets einigen Hunderten der theoretischen Stromausbeute entsprechende Mengen von Hypochlorit und Chlorat. Diese Vorgänge werden so gedeutet, daß zunächst die O^- -Ionen des Wassers, die nach der Annahme von NERNST und GLASER oberhalb 1.08 Volt entladen werden, bei ihrer Entladung Chlorionen in der Lösung zu Hypochlorit oxydieren, daß aber allmählich auch unterhalb des für Atmosphärendruck gültigen Entladungspotentials des Chlors dieses mit freilich sehr geringem Druck frei entsteht, Hypochlorit bildet, und daß dieses Hypochlorit, wie es die Zersetzungskurven lehren, primär durch sich entladendes Hydroxyl zu Chlorat oxydiert wird.

Wird nun bei einer Spannung von etwa 2.1 Volt das Entladungspotential des Chlors an der Anode erreicht, so ist zunächst die Stromausbeute noch gering und die Hälfte des aktiv gewordenen Sauerstoffes liegt noch als Hypochlorit vor. Steigt die Spannung weiter, so nimmt die Stromausbeute allmählich zu, und das Chlorat tritt gegenüber dem Hypochlorit immer stärker in den Vordergrund, aber erst oberhalb 2.6 bis 2.7 Volt wurden, wenn der Elektrolyt an der Anode vorbeiströmte, bei Versuchen von sehr kurzer Dauer Stromausbeuten erhalten, welche den von OETTEL für entsprechend zusammengesetzte Lösungen beobachteten einigermaßen gleichkamen. Bei dieser Spannung war die niedrigste OETTEL'sche Stromdichte von 0.0146 Amp./qcm überschritten und die geringste von HABER benutzte Stromdichte von 0.02 Amp./qcm erreicht; eine Spannungsänderung zwischen 2.90 und 2.96 Volt entsprach der sehr bedeutenden Änderung der Stromdichte von 0.08 auf 0.15 Amp./qcm. Es sind also diese Versuche WOHLWILL's hinsichtlich der Stromdichte mit denjenigen von OETTEL und HABER vergleichbar, wenn man bei den letzteren von den für die Chlorsäurebildung keineswegs günstigsten, bei 2.0 Amp./qcm ausgeführten Versuchen absieht.

Bei den hohen Spannungen zwischen 2.8 und 3.0 Volt war die Hypochloritmenge sehr gering; sie war gröfser, wenn der Elektrolyt an der Anode vorbeiströmte, als wenn er ruhte, und nahm bei wiederholtem Vorbeifliessen an der Anode jedesmal um immer kleinere Beträge zu.

Hieraus schliesst WOHLWILL, dafs das nach seiner eben erwähnten Ansicht zunächst sekundär entstandene Hypochlorit im weiteren Verlauf der Elektrolyse weiter zu Chlorat oxydiert wird, d. h. dafs alles Chlorat über Hypochlorit hinweg sich bildet. Den Weg, auf dem das geschieht, zeigt ihm folgende Überlegung: Wenn Chlor- und Hydroxylionen gleichzeitig am anodischen Entladungsvorgange teilnehmen, so wird mit steigendem Anodenpotential die Entladung der Chlorionen gegenüber der der Hydroxylionen begünstigt; es müfste also im Sinne von HABER die Hypochloritbildung ansteigen. Wenn nun bei höherem Anodenpotential in normal alkalischer Chloridlösung gerade das Gegenteil der Fall ist und die Chloratbildung befördert wird, so kann HABER's Gleichung (4) nicht den Thatsachen entsprechen, und auch seine Gleichung (1) kann nicht zutreffen, denn sie nimmt zur Entstehung von Chlorat gerade eine besonders reichliche Hydroxylentladung als notwendig an. Stellt man sich nun aber vor, dafs auch in alkalischer Lösung Chlorionen zunächst zu freiem Chlor entladen werden, und dieses mit dem an der Anode vorgefundenen Alkali-hydrat Hypochlorit giebt, so wird dessen Menge um so gröfser sein, je mehr Chlor entladen, je höher also die Spannung ist. Findet nun gleichzeitig Hydroxylentladung statt, so kann dadurch nach den Beobachtungen bei niederer Spannung das Hypochlorit zu Chlorat oxydiert werden, und dieser Vorgang wird mit der Konzentration des ersteren an Umfang zunehmen. Eine Gleichung



verlangt, da zur Bildung von 1ClO die Entladung von 2Cl nötig ist, für die Entstehung einer Molekel Chlorat ein Entladungsverhältnis $\text{Cl}:\text{OH}=4:1$, und WOHLWILL glaubt mit ihrer Hilfe am besten die Thatsache deuten zu können, dafs mit steigender Spannung in alkalischer Lösung die Chloratbildung zu- und die Hypochloritbildung abnimmt.

Demgegenüber ist nun aber folgendes zu betonen: Eine solche anodische Oxydation des Hypochlorits ist zwar nach den Knickpunktsbestimmungen unzweifelhaft möglich, die Thatsachen zwingen aber keineswegs, dieser Reaktion eine so allgemeine Bedeutung zu geben, wie

es WOHLWILL thut. Es wäre z. B. sehr gut möglich, anzunehmen, daß gerade eine hohe Anodenspannung die Chlor- und die Hydroxylionen besonders befähigte, bei der Entladung unmittelbar Chlorat zu bilden, z. B. im Sinne von HABER's Gleichung (1). Dann würde nur das einer solchen Vereinigung entgehende Chlor nach der Entladung Hypochlorit bilden, dieses also vornehmlich bei niederer Spannung entstehen.

Ziehen wir das Endergebnis aus den hiermit gekennzeichneten, bisher über die elektrolytische Bildung von Hypochlorit und Chlorat angestellten Untersuchungen, so ergibt sich als sicher festgestellt folgendes:

1. Das Hypochlorit entsteht im wesentlichen sekundär durch Umsetzung des an der Anode abgeschiedenen freien Chlors mit dem in der Lösung sich bildenden bzw. von vornherein vorhandenen Alkalihydrat;

2. das Hypochlorit kann in alkalischer Lösung durch einen primären Anodenvorgang zu Chlorat oxydiert werden;

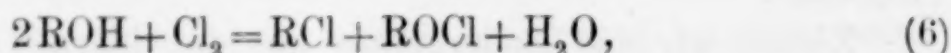
3. ohne Dazwischenkunft von Hypochlorit können, wie bei der elektrolytischen Bildung der Chlorsäure aus verdünnter Salzsäure, durch einen anodischen Vorgang Chlorionen zu Chlorationen oxydiert werden.

Während nun HABER eine Reaktion wie die unter 3. genannte für die Chloratbildung in alkalischer Lösung annimmt, in neutraler Lösung daneben aber eine sekundäre Entstehung von Chlorat auf rein chemischem Wege nicht ganz ausschließt, sagt WOHLWILL ganz allgemein: „Für die Chloratbildung ist hierdurch die Deutung durch eine sekundäre, rein chemische Reaktion im höchsten Grade unwahrscheinlich gemacht.“

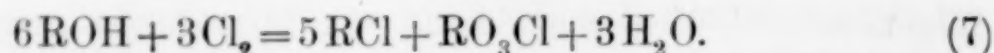
Diese Ansicht schien mir nun so lange nicht genügend begründet, als man über den Verlauf der rein chemischen Chloratbildung so wenig wufte, als bisher. Sollte also zwischen der von OETTEL vertretenen Ansicht, daß Chlorat elektrolytisch auf zwei verschiedenen Wegen entstehen könne, und der von WOHLWILL besonders schroff aufgestellten Ansicht von einer ausschließlich primären elektrochemischen Chloratbildung entschieden werden, so war hierfür in erster Linie eine genaue und sorgfältige Untersuchung der rein chemischen Beziehungen von Hypochloriten und Chloraten geboten, welche in der eingangs erwähnten Arbeit von Dr. JORRE und mir ausführlich mitgeteilt ist.

III. Über die rein chemischen Beziehungen von Hypochloriten zu Chloraten.

In den Lehrbüchern ist die Angabe allgemein verbreitet, daß bei der Einwirkung von Chlor auf kalte und verdünnte Alkalihydratlösung Hypochlorit entstehe:



während aus heißen und konzentrierten Alkalilösungen sich Chlorat bilde:



Zu dieser Unterscheidung liegt gar kein thatsächlicher Grund vor. Schon GAY-LUSSAC¹ wies in seiner klassischen Arbeit nach, und LUNGE und LANDOLT² haben es vor einiger Zeit wiederum hervorgehoben, daß beim Einleiten von Chlor in Alkalihydratlösungen zunächst ausschließlich Hypochlorit entsteht, mag die Konzentration der Alkalilösungen und ihre Temperatur sein, welche sie wolle. Nur wenn die so entstandenen Hypochloritlösungen auf über 70°, zumal auf 90° und mehr erhitzt werden, geht das Hypochlorit, besonders in konzentrierterer Lösung, von allein in Chlorat über. Dieser Vorgang erfolgt auch bei Gegenwart von Alkali, er kann sich also auch während der Einwirkung von Chlor auf das Alkali abspielen, thut dies aber nie, ohne daß freier Sauerstoff reichlich entweicht.

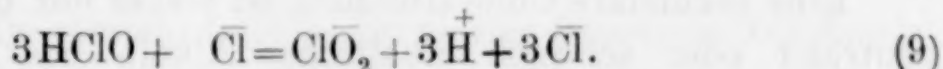
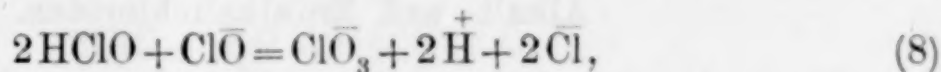
Die Chloratbildung ist nun aber an diese Bedingungen nicht gebunden. Unter 60° entsteht beim Einleiten von Chlor in Alkalilauge so lange nur Hypochlorit, als noch kleine Mengen freien Alkalis vorhanden sind; sobald aber Chlor auch nur in geringem Überschuss auftritt, erfolgt eine mehr oder weniger schnelle und vollständige Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat. Zur Darstellung der chlorsauren Salze ist dieser Weg gegenüber dem oben erwähnten der vorteilhaftere.

Alle diese Thatsachen haben wir eingehend bestätigt und die Wirkung des Chlorüberschusses auf Hypochloritlösungen nach unseren Versuchen darauf zurückgeführt, daß dadurch freie unterchlorige

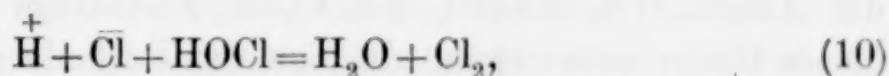
¹ *Ann. Chem.* **43**, 153.

² *Chem. Ind.* 1885, 344. Vergl. auch THOMSEN, *Journ. pr. Chem.* **59**, 244, ferner M. MUSPRATT und E. SHRAPNELL SMITH, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **17**, 1096.

Säure gebildet wird, und diese ihre eigenen Salze ebenso wie Chloride glatt zu Chloraten zu oxydieren vermag, nach den Gleichungen:



Dabei geht die wenig dissoziierte unterchlorige Säure in die stark dissoziierte Salzsäure über, welche ihrerseits, falls sie gleich genügend Hypochlorit findet, aus diesem wieder unterchlorige Säure abscheidet und so den Prozess fortsetzt. Findet sie aber nicht alsbald genügend Gelegenheit, sich in dieser Weise zu bethätigen, so reagiert sie mit noch vorhandener unterchloriger Säure im Sinne der Gleichung:



giebt also wieder freies Chlor. Dies wird um so lebhafter der Fall sein, je mehr unterchlorige Säure durch irgend einen Hinzutritt von Wasserstoffionen aus einer Hypochloritlösung auf einmal in Freiheit gesetzt wird.

Die Oxydationswirkung der unterchlorigen Säure erfolgt nicht momentan, sondern braucht eine gewisse Zeit. Ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur sehr schnell zu und vermindert sich andererseits, wenn die Konzentration des Hypochloritsauerstoffes in der Lösung kleiner wird; sie hört schliesslich nahezu auf, wenn nur noch etwa 0.1 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm der Lösung vorhanden ist. In so verdünnten Alkalihypochloritlösungen findet eine Chloratbildung auch dann kaum mehr statt, wenn sie freie unterchlorige Säure etwa neben reichlichen Chloridmengen enthalten.

Diese Thatsachen mussten jeder Theorie einer sekundären Chloratbildung bei der Elektrolyse zu Grunde gelegt werden. Da sie aber die rein chemische Chloratbildung als einen Oxydationsvorgang von Chloriden oder von Hypochloriten dargethan haben,¹ so bringen sie diese in eine gewisse Analogie zu der rein elektrochemischen Entstehung von Chloraten, bei der anodisch entladene Hydroxyle Chlorionen oder Hypochloritanionen zu Chlorat oxydieren.

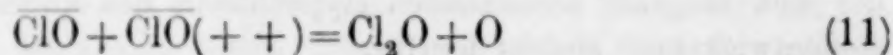
¹ Auch die Selbstumwandlung von Hypochloriten in der Hitze zu Chloraten darf wohl als ein Oxydationsvorgang aufgefasst werden, bei dem ein Teil des sich langsam zersetzenden Hypochlorits den anderen oxydiert; die Sauerstoffentwicklung spricht hierfür.

IV. Theorie der sekundären Chloratbildung bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalichloriden.

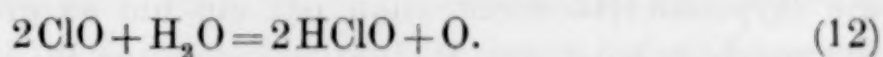
Eine sekundäre Chloratbildung ist bisher nur bei der Elektrolyse neutraler oder schwach alkalischer Alkali- oder Erdalkalichloridlösungen in Betracht gezogen worden. Es herrscht wohl kein Zweifel darüber, daß bei ihnen im ersten Augenblick der Elektrolyse an der Anode freies Chlor entsteht. Es soll nun einmal angenommen werden, daß dieser Vorgang auch während der weiteren Elektrolyse der Hauptvorgang an der Anode ist.

Wenn auch im Anfang der Elektrolyse die Lösung in der Nähe der Anode sich schnell mit Chlor übersättigt und kleine Mengen dieses Gases entweichen, ehe von der Kathode genügend Alkali herübergedrungen ist, um das Chlor zu binden, so wird doch dieser Zustand zumal infolge der lebhaften Wasserstoffentwicklung an der Kathode nur kurze Zeit andauern. Sehr bald wird, falls das entstehende Hydroxyd in Wasser leicht löslich ist, also bei den hier zuvörderst zu betrachtenden Alkalichloridlösungen, durch das im Elektrolyten herumgewirbelte Alkalihydrat das an der Anode frei werdende Chlor immer wieder zu Hypochlorit gebunden, so daß die Lösung dauernd aufnahmefähig für Chlor bleibt und keines mehr abzugeben geneigt ist. Die Durchmischung der Lösung wird noch begünstigt, sobald an der Anode freier Sauerstoff entweicht. Freilich ist seine Menge nur klein, und die Bewegung der Anodenlösung ist, wie auch der Augenschein lehrt, im Verhältnis zu der der Kathodenlösung etwas träge, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß in der Nähe der Anode dauernd eine etwas konzentriertere Hypochloritlösung sich befindet als in der übrigen Flüssigkeit. Zu dieser Vorstellung nötigt auch die Thatsache, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen eine besonders große ist.

Hat nun die die Anode bespülende Lösung eine gewisse Konzentration für Hypochlorit erreicht, so muß man sich fragen, ob denn nicht auch die Anionen dieses Salzes an den Entladungsvorgängen teilnehmen können. Es soll wiederum zunächst angenommen werden, daß dies der Fall ist. Eine Entladung von ClO^- -Ionen wird zur Folge haben, daß Sauerstoff gasförmig auftritt, sei es, daß zwei solcher Ionen nach der Gleichung:



zunächst das Anhydrid der unterchlorigen Säure bilden, sei es, daß entladenes ClO das Wasser zersetzt:



In jedem Falle entsteht freie unterchlorige Säure an der Anode, und diese trifft hier mit Hypochlorit und Chlorid zusammen und muß diese, wie stets, zu Chlorat oxydieren, so weit es die Versuchsbedingungen gestatten. Solange also die an der Anode herrschende Hypochloritkonzentration noch zu niedrig ist, wird freie unterchlorige Säure zwar entstehen, aber noch nicht oxydierend wirken können; vielmehr wird sie, sobald sie die Anodennähe verläßt, von Alkalihydrat neutralisiert werden. Erst allmählich, wenn die Hypochloritmenge immer steigt, kann die Chloratbildung einsetzen, und zwar um so lebhafter, je höher die Hypochloritkonzentration wird. Schließlich wird die Geschwindigkeit der Umwandlung in Chlorat der durch die Stromstärke gegebenen Bildungsgeschwindigkeit des Hypochlorits gleich werden, und von jetzt an kann das Hypochlorit in der Lösung nicht mehr wachsen, sondern muß seiner Konzentration nach konstant bleiben, solange durch die Elektrolyse die Zusammensetzung der Lösung selbst keine allzu starke Änderung erleidet. Nunmehr bildet das Chlorat das alleinige Produkt der Elektrolyse.

Ist nun die Sauerstoffentwicklung lediglich vom Hypochloritgehalt der Lösung abhängig, so muß sie konstant werden, sobald dessen Konzentration sich nicht mehr ändert, und in der That haben FOGH wie OETTEL solche Konstanz beobachtet.

Die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat wird in neutraler Alkalichloridlösung auf die Umgebung der Anode beschränkt sein. Denn hier verharren, wie wir sahen, die anodisch entstandenen Stoffe zunächst in verhältnismäßig hoher Konzentration, und das ihnen entsprechende Alkali kann, durch die Wasserstoffentwicklung auf größeren Raum verteilt, erst allmählich herandringen. Es bleibt also stets an der Anode eine gewisse Menge freier unterchloriger Säure vorhanden, von der jedenfalls ein Teil auch durch unmittelbare Einwirkung überschüssigen Chlors auf Alkali entsteht, und sie hat Zeit, die Chloratbildung zu besorgen. In der übrigen Lösung aber wird der hier vorhandene Alkaliüberschuß die weitere Entstehung chlorsauerer Salze verhindern.

Kommt nun hier unverändertes Hypochlorit mit der Kathode in Berührung, so unterliegt es der Reduktion. Die Theorie dieser

Erscheinung ist von HABER¹ so umfassend gegeben, daß nichts hinzuzufügen bleibt. Je niedriger die Stromdichte und je höher die Hypochloritkonzentration ist, ein um so größerer Bruchteil der Stromarbeit wird zur Reduktion, also zur Wiederentfernung des an der Anode erzeugten aktiven Sauerstoffes verbraucht; je höher die Temperatur ist, um so größer ist bei einer gegebenen Hypochloritkonzentration der durch Reduktion verzehrte Anteil. Die Reduktionswirkung des Stromes ist schon sehr bedeutend, wie OETTEL's Versuche zeigen, auch wenn die Chloratbildung erst einen geringen Umfang besitzt.

Wird nun durch Reduktion zwar ein sehr erheblicher Teil des Hypochlorits zerstört, so wird es doch nicht ganz dadurch wieder beseitigt, es wächst vielmehr immer an, wenn auch langsam, und unsere obigen Betrachtungen behalten auch im Hinblick auf die Reduktionserscheinungen ihre Gültigkeit. Je mehr vom Hypochlorit in der Lösung durch Reduktion wieder verschwindet, um so geringer ist die an der Anode immer wieder erreichte Konzentration, in um so kleinerem Umfange erfolgt die Oxydation zu Chlorat, und um so schlechter wird die Ausbeute an diesem Salz.

Ob nun aber das Hypochlorit nur durch Chloratbildung oder gleichzeitig auch durch Reduktion vermindert wird, es muß eine konstante Konzentration in der Lösung erlangen, und dies bedingt, daß auch, wie OETTEL fand, der zur Reduktion verbrauchte Stromanteil konstant werden muß, und infolgedessen auch die Stromausbeute. Damit war nun ein sehr wichtiges Mittel gegeben, die Theorie durch den Versuch zu prüfen, der im Falle der Bestätigung zeigen mußte, daß eine Konstanz für Sauerstoffentwicklung, kathodische Reduktion und Hypochloritmenge gleichzeitig eintrat.

Der für den ganzen Verlauf der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen bestimmende Wert der schließlichen Hypochloritkonzentration hängt nun von den herrschenden Versuchsbedingungen in der Weise ab, daß er um so niedriger liegt, je mehr diese die Geschwindigkeit der Oxydation durch unterchlorige Säuren erhöhen, gleichen Einfluß der kathodischen Reduktion vorausgesetzt.

Diese Theorie der sekundären Chloratbildung ging, wie hervorgehoben, von zwei zunächst willkürlich gemachten Annahmen aus: 1. es wird im ganzen Verlauf der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen an der Anode dauernd Chlor in Freiheit gesetzt;

¹ a. a. O. S. 340 und „Grundrifs der Elektrochemie“, S. 431—432.

2. das Hypochlorit beteiligt sich unter Entwicklung von Sauerstoff an den anodischen Entladungsvorgängen.

Die erste Annahme wird gestützt durch die von WOHLWILL erkannte Thatsache, daß beim Entladungspotential des Chlors dieses auch aus ganz schwach alkalischen Chloridlösungen frei wird. Daß diese Erkenntnis freilich über die Verhältnisse bei höheren Spannungen ohne weiteres nicht viel aussagt, wurde erwähnt. Aber sie zeigt doch, daß, wenn man eine unmittelbare Vereinigung von Chlor und etwa in der Lösung vorhandenen Hydroxylionen als möglich annimmt, ein solcher Vorgang schwerer erfolgen muß, als die Abscheidung freien Chlors. Diese wird also, selbst wenn jene Annahme zutrifft, niemals ausbleiben. Das von der Anode ausgehende Chlor aber wird einen im Elektrolyten vorhandenen kleinen Alkaliüberschuß, ehe er an die Anode gelangt, abfangen und zur Hypochloritbildung zwingen, so daß, wenn überhaupt, nur sehr kleine Anteile des Hydroxyls an die Anode durchdringen, und hier also höchstens im Sinne der Gleichung (4) unterchlorige Säure bilden können. Das würde dann aber für den weiteren Verlauf der Erscheinung gegenüber dem oben dargelegten keine nennenswerte Änderung bedeuten. Schon diese Überlegung macht die Annahme einer anders als sekundär erfolgenden Hypochloritbildung sehr unwahrscheinlich.

Die zweite der obigen Annahmen hat zur Folge, daß die ClO- Ionen leichter entladbar sein müssen als die Chlorionen, da die bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen auftretenden Hypochloritmengen nur geringfügig sind im Vergleich zu der vorhandenen Chloridkonzentration. Ist das aber der Fall, so wird die Entladung auch kaum anders als wie die der meisten Anionen von Sauerstoffsäuren erfolgen, d. h. unter Sauerstoffentwicklung und Erzeugung der betreffenden freien Säure, also hier der unterchlorigen Säure, an der Anode. Auch für diese Annahme bot sich die Möglichkeit einer eingehenden experimentellen Prüfung durch Untersuchung der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse reiner Hypochloritlösungen. Daß WOHLWILL bei der Untersuchung schwach alkalischer Chloridlösungen, welche höchstens 0.04 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm enthielten, für ganz geringe Ströme keinen besonderen Knick für die Entladung von ClO- Ionen beobachtete, beweist, wie schon erwähnt, nichts gegen obige Annahme, sondern zeigt nur, daß bei Gegenwart von Alkali die primäre Oxydation an der Anode leichter erfolgt als die Entladung von Hypochloritanionen in sehr geringer Konzentration.

Es bedarf hierbei die Frage noch der Erörterung, in wie weit etwa auch eine Beteiligung der Anionen des Chlorats bei der Betrachtung der anodischen Vorgänge zu erwägen ist. Das Entladungspotential der ClO_3^- -Ionen liegt nach WOHLWILL um 0.35 Volt höher als das der Cl^- -Ionen unter gleichen Bedingungen, und schon das macht eine erhebliche Teilnahme der Chlorationen an der Elektrolyse konzentrierterer Chloridlösungen unwahrscheinlich; erst, wenn die Hälfte des Chlorids in Chlorat übergegangen ist, sind beide Salze zu gleichen Molekeln in der Lösung vorhanden; vorher ist der Unterschied im Entladungspotential beider Anionen noch größer als der oben angegebene. Bei Kaliumlösungen verhindert die Schwerlöslichkeit des Chlorats, dies zu erreichen; und für Natriumchloridlösungen fand FOGH, daß, als 85% des ursprünglichen Chlorids in Chlorat übergegangen waren, nicht mehr Sauerstoff entwich, als zu der Zeit, wo nur etwa $\frac{1}{70}$ dieser Chloratmenge gebildet war.¹ Demgemäß beobachtete auch OETTEL, daß eine mit Chlorat gesättigte 20%ige Chlorkaliumlösung nicht mehr Sauerstoff gab als eine chloratfreie Lösung. Nimmt Chlorat aber, wie kaum zu leugnen, wenigstens in sehr geringem Umfange, zumal dann, wenn es sehr schnell, also in verhältnismäßig großer Konzentration an der Anode entsteht, an der Elektrolyse teil, so setzt die dabei sich bildende Chlorsäure unterchlorige Säure in Freiheit und befördert so die Chloratbildung.

Die im Vorstehenden von mir entwickelte Theorie lehnt sich an die ältere Auffassung von FOGH und OETTEL an und unterscheidet sich von der HABER'schen Vorstellungsweise dadurch, daß sie in der Nähe der Anode ein dauerndes Überwiegen von Chlor bzw. unterchloriger Säure, also eine saure Reaktion voraussetzt, während HABER annimmt, daß die bei der Elektrolyse einer neutralen Chloridlösung anfangs auftretende geringe Alkalität auch unmittelbar an der Anode herrscht, so daß hier Chlor- und Hydroxylionen in solchem Verhältnis stehen, daß sie mindestens zu gleichen Anteilen an der Entladung teilnehmen können, auch wenn die Hydroxyle zum Teil zur Neutralisation der nach Gleichung (1) oder (4) entstehenden freien Chlorsäure oder unterchlorigen Säure verbraucht werden. Es war daher auf die experimentelle Prüfung dieser Frage

¹ Ein freilich durch die Vernachlässigung der Perchloratbildung zum Teil nicht ganz einwandfreies Ergebnis.

das größte Gewicht zu legen, und Herrn Dr. Müller ist, wie er selbst darthun wird, der Beweis zu Gunsten meiner Anschauung gelungen. Hier soll nur versucht werden, die obige Theorie an dem bisher bekannt gewordenen Thatachenmaterial zu prüfen, und es sei vorausgeschickt, dafs auch nicht eine gut begründete Thatache mir bekannt geworden ist, welche sich ihr nicht in einfacher Weise fügte.

V. Prüfung der Theorie der sekundären elektrolytischen Chloratbildung an den bisher bekannt gewordenen, die Elektrolyse neutraler und schwach saurer Chloridlösungen betreffenden Thatachen.

a) Einfluss der Stromdichte.

Mit zunehmender anodischer Stromdichte steigt das Anodenpotential; da nun nach obiger Annahme die ClO^- -Ionen leichter entladbar sind als die Cl^- -Ionen, so mufs der Anteil der letzteren am Entladungsvorgange bei hoher Stromdichte gröfser sein, als bei niederer, d. h. bei dieser mufs sich mehr Sauerstoff entwickeln als bei jener. Da alsdann auch mehr unterchlorige Säure frei wird, mufs die Chloratbildung bei niederer anodischer Stromdichte befördert werden, zumal unter diesen Umständen ja, wie bemerkt (S. 19), auch die etwa mögliche primäre Oxydation des Hypochlorits begünstigt wird. Die im folgenden zusammengestellten Versuchsergebnisse OETTEL's bestätigen diese Folgerungen der Theorie. Sie wurden gewonnen bei 2ständiger Elektrolyse mit jedesmal 1 bis 1.2 Amp. und für 20% ige Chlorkaliumlösungen bei gewöhnlicher Temperatur; unter

Übersicht I.

Nr. des Versuches bei OETTEL	Stromdichte in Amp./qcm	Stromausbeute in %	Sauerstoffentwicklung in %	Reduktion in %	Aktives Chlor als Hypochlorit in g	Chlorat in g
3	$D_k = 0.146$ $D_a = 0.0146$	81.07—37.2	3.32—24.19	15.6—38.6	0.690	0.894
4	$D_k = 0.0146$ $D_a = 0.146$	45.17—5.1	3.34—1.79	50.69—93.12	0.366	0.110
5	$D_k = 0.146$ $D_a = 0.146$	90.08—29.76	1.47—14.29	8.45—55.95	1.230	0.254

D_a ist die anodische, unter D_k die kathodische Stromdichte angegeben, und die Werte für Stromausbeute, Sauerstoffentwicklung¹ und

¹ OETTEL braucht hierfür den Ausdruck „Wasserzersetzung“.

Reduktion sind die gasanalytisch nach 10 und nach 120 Minuten gefundenen; die verzeichneten Mengen von aktivem Chlor in Gestalt von Hypochlorit und Chlorat waren am Schluss des Versuches in der Lösung.

Von diesen Versuchen sind zunächst Nr. 3 und 5 insofern unter einander vergleichbar, als bei ihnen die kathodische Stromdichte die gleiche ist; man sieht, wie in der That, bei Nr. 3, wo geringe anodische Stromdichte herrschte, die Sauerstoffentwicklung lebhafter, die entstandene Chloratmenge reichlicher ist als bei Nr. 5. Da aber hier verhältnismässig viel Hypochlorit in der Lösung bleibt, steigt der Reduktionswert weiter als dort und der Abfall der Werte für die Stromausbeute ist daher bei Nr. 5 gröfser als bei Nr. 3. Die Verminderung der kathodischen Stromdichte bei Nr. 4 bewirkt, wie schon erwähnt, eine sehr bedeutende Erhöhung der Reduktionswirkung, demgemäfs ist die in der Lösung verbleibende Hypochloritmenge so klein, dafs bei der hohen anodischen Stromdichte hier eine ganz besonders geringfügige Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Es verdient aber betont zu werden, dafs mit steigender anodischer Stromdichte besonders viel Chlor in kurzer Zeit in der Umgebung der Anode abgeschieden wird, diese also schnell an Chlorionen verarmt und an Hypochlorit sich anreichert, und dieser Umstand natürlich die Sauerstoffentwicklung wieder begünstigen wird. Es ist daher der Einflufs der Stromdichte nur bei sehr grofsen Verschiedenheiten in deren Wert sehr auffallend, und ist dies um so mehr, je besser die Gestalt der Anode einen Austausch der hier entstehenden Lösung mit der weiteren Umgebung begünstigt. Bei OETTEL's Versuchen diente für Erreichung kleiner Stromdichten ein senkrecht angebrachter Cylindermantel aus Platinblech, zur Erzielung der hohen Stromdichten eine Spirale aus Platindraht. Es ist ersichtlich, dafs die im letzteren Falle besonders günstige Gelegenheit zur Durchmischung der Flüssigkeit die auftretenden Unterschiede nur zu erhöhen geeignet ist.

Will man also, wie es für die elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeiten notwendig ist, eine möglichst hohe Hypochlorit- ausbeute erzielen, so thut man gut, mit möglichst hoher anodischer und kathodischer Stromdichte zu arbeiten. Bei der Einrichtung des KELLNER'schen Apparates¹ zur elektrolytischen Gewinnung von

¹ Vergl. HABER: „Techn. Elektrochemie“, S. 450—452 u. D.R.P. Nr. 99880 und 104442.

Bleichlaugen ist auf diesen Umstand ganz besonderes Gewicht gelegt worden.

Dem widersprechen freilich Versuche von SCHOOP,¹ welcher fand, daß gerade bei niederer Stromdichte besonders gute Ausbeuten an Hypochlorit gefunden werden. HABER führt diesen Widerspruch gegen OETTEL's Beobachtungen darauf zurück, daß SCHOOP mit bewegtem, OETTEL aber mit ruhendem Elektrolyten arbeitete, und nur in diesem anfangs Chlor entweichen und die Flüssigkeit alkalisch werden könne. Dem steht freilich entgegen, daß auch im KELLNER'schen Apparat mit strömendem Elektrolyten gearbeitet wird. In Wirklichkeit liegt die Abweichung in den SCHOOP'schen Ergebnissen daran, daß er nicht, wie es zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse nötig gewesen wäre, mit gleichen, sondern mit wechselnden Strommengen gearbeitet hat, wie es die folgende Übersicht zeigt.

Übersicht II.

Nr. des Versuches bei SCHOOP	Art des Elektrolyten	Angewandte Strommenge	Stromdichte	Stromausbeute an bleichendem Chlor
1	CaCl ₂ -Lösung v. spez. Gew. 1.042	0.1087 Amp. Std.	etwa 0.0042 Amp./qcm	66.6 %
2	do.	0.1273 „ „	0.0042 „	82.3 „
5	do.	0.1645 „ „	0.0070 „	72.2 „
6	do.	0.4742 „ „	0.0150 „	48.1 „
10	3%ige NaCl-Lös.	0.1207 „ „	0.0040 „	86.2 „
11	do.	0.3139 „ „	0.0104 „	66.3 „

Diese Versuche zeigen also gar nicht den Einfluß der Stromdichte, sondern beleuchten nur die von FOGH und OETTEL erkannte Thatsache, daß im Verlauf der Elektrolyse, also mit zunehmender Strommenge, immer mehr Hypochlorit durch Reduktion und Chloratbildung verbraucht wird. Immerhin waren die von SCHOOP bei seiner niedrigsten Stromdichte gefundenen Ergebnisse gerade angesichts der hohen Reduzierbarkeit des Hypochlorits sehr auffallend, und ich habe daher Herrn Dr. SIEVERTS veranlaßt, die SCHOOP'schen Versuche zu wiederholen, und zwar stets mit gleichen Strommengen. Seine Ergebnisse standen denn auch, wie er selbst

¹ Zeitschr. Elektrochem. 2, 209 und 227.

bald in der Zeitschrift für Elektrochemie mitteilen wird, in bester Übereinstimmung mit der Theorie.

b) Einfluss der Temperatur.

Eine Erhöhung der Temperatur vermehrt die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypochlorits in Chlorat durch freie unterchlorige Säure ganz außerordentlich; man wird also bei gesteigerter Temperatur für die Elektrolyse neutraler Chloridlösungen eine Vermehrung des Chlorats auf Kosten des Hypochlorits gegenüber den unter sonst gleichen Bedingungen bei niedrigerer Temperatur herrschenden Verhältnissen erwarten müssen. Dafs die Versuche OETTEL's diese Voraussage bestätigen, erhellt schon aus den in Teil II hierüber gemachten Angaben, und wird noch erläutert durch einen Vergleich seiner im folgenden zusammengestellten Ergebnisse mit den in der Übersicht I enthaltenen. Bei Versuch 22 herrschte eine Temperatur von 76°, bei Versuch 21 von 60°; die gasanalytischen Daten sind die nach 20 und nach 120 Minuten gewonnenen.

Übersicht III.

Nr. des Versuches bei OETTEL	Stromdichte in Amp./qcm	Stromausbeute in %	Sauerstoffentwicklung in %	Reduktion in %	Aktives Chlor als	
					Hypochlorit in g	Chlorat in g
22	$D_k = 0.146$ $D_a = 0.0146$	64.83—45.39	9.94—25.73	25.23—28.88	0.408	1.076
21	$D_k = 0.146$ $D_a = 0.146$	59.74—25.34	5.08—13.82	35.18—60.84	0.816	0.590

Aus einem Vergleich von Versuch Nr. 21 mit Nr. 5, bzw. von Nr. 22 mit Nr. 3 erhellt, dafs die Verteilung des aktiven Chlors zwischen Hypochlorit und Chlorat sich im Sinne der Theorie bei Erhöhung der Temperatur ändert. Obgleich aber verhältnismäfsig viel Hypochlorit anodisch in Chlorat verwandelt wird, ist doch die Reduktionswirkung des Stromes in der Wärme eine so viel gröfsere als bei niedrigerer Temperatur, dafs die gesamte Stromausbeute hier eher etwas höher als dort ausfällt.

Weshalb die Sauerstoffentwicklung in der Wärme nicht ebenso wie das Hypochlorit zurückgeht, ist schwer zu sagen, da sie mit der dicht an der Anode herrschenden und nicht von der in der übrigen Lösung vorhandenen, von jener stets mehr oder weniger verschiedenen Hypochloritkonzentration bedingt ist. Ein besonderer

Grund für die Beförderung der Sauerstoffentwicklung in der Wärme wird sich bei den Versuchen von Herrn Dr. MÜLLER ergeben.

Jedenfalls sieht man, daß zur günstigen Erzielung elektrolytischer Bleichflüssigkeiten die Anwendung einer niederen Temperatur sehr wichtig ist, wie dies auch bei den Versuchen von HABER und GRINBERG über das Maximum der in elektrolysierten Alkalichloridlösungen möglichen Hypochloritmengen berücksichtigt wurde. Da man zu dem gleichen Zweck auch hohe Stromdichten anwenden muß, so empfiehlt es sich, dabei auch allzu verdünnte Chloridlösungen zu vermeiden, da diese auf Kosten von Spannung unnötige Erwärmung erfahren müssen.

Bei dieser Gelegenheit sei auch einer anderen Wirkung erhöhter Temperatur auf die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen gedacht: Reichert sich im Verlauf einer längeren Elektrolyse allmählich das Chlorat in der Lösung an, so beginnt bei einer noch nicht eben hohen Konzentration des letzteren ein Teil von ihm in Perchlorat durch anodische Oxydation überzugehen. Da zur Zeit der Perchloratsauerstoff wegen seiner geringen Reaktionsfähigkeit keine nennenswerte technische Verwertung findet, so bedeutet eine Verunreinigung des Chlorats durch Perchlorat eine Entwertung des durch die Elektrolyse aktiv gemachten Sauerstoffes. Die Perchloratbildung ist nun aber ausschließlich an niedere Temperaturen gebunden und ist oberhalb 35—40° ganz zu vermeiden. Arbeitet man also nicht unter dieser Temperatur, so erhält man aus einer neutralen Chloridlösung reines Chlorat.

c) Einfluß eines Säurezusatzes auf den Verlauf der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen.

Elektrolysiert man eine angesäuerte Chloridlösung von der für die Erzeugung von Hypochloriten und Chloraten üblichen hohen Konzentration, so entweicht an der Anode fortgesetzt Chlor, da das von der Kathode herkommende Hydroxyl alsbald neutralisiert wird, ehe es das Chlor erreicht. An der Kathode tritt freier Wasserstoff auf, d. h. der Elektrolyt verliert dauernd die Elemente der Salzsäure und nähert sich dem neutralen Zustande. So lange dieser nicht ungefähr erreicht ist, verhält sich, wie OETTEL fand, die Lösung nicht anders als eine solche von Salzsäure bei gleicher Konzentration der Chlorionen, und sie weist dieses Verhalten auch noch auf, wenn die letztere so gering ist, daß Sauerstoff an der Anode auftritt. Dies zeigen die Versuche von HABER und GRINBERG,

bei denen $\frac{1}{1}$ bis $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure zu $\frac{2}{3}$ mit Natronlauge oder Magnesia neutralisiert und dann elektrolysiert wurde.

Ist nun aber die Säuremenge, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration, in der Lösung eine sehr geringe, so werden bei der Elektrolyse sehr bald Hydroxyle übrig bleiben und mit dem ihnen gegenüber im Überschufs befindlichen Chlor in der üblichen Weise in Wechselwirkung treten, und zwar zunächst freie unterchlorige Säure bilden, im Sinne der Gleichung:



Fehlt es an Hydroxyl, so kann die unterchlorige Säure nicht neutralisiert werden.

Bei allmählich abnehmender Säuremenge wird also neben freiem Chlor in der Lösung zu einem bestimmten Zeitpunkte unterchlorige Säure auftreten, alsdann diese allein, und schliesslich werden immer gröfsere Anteile von ihr neutralisiert werden, bis endlich nur noch Hypochlorit entsteht, wenn die Lösung neutral bzw. ganz schwach alkalisch geworden ist.

Die freie unterchlorige Säure, welche auf diese Weise in der Lösung entsteht, übt die gleiche chloratbildende Thätigkeit aus, welche oben für die unmittelbare Umgebung der Anode geschildert wurde. Es wird dann also diese Wirkung sich auf einen weiteren Umkreis um die Anode erstrecken als in ganz neutraler oder schwach alkalischer Lösung, die Chloratbildung also gegenüber diesen Verhältnissen befördert werden. Da aber die Bethätigung der freien unterchlorigen Säure nie ganz ohne Chlorentwicklung abgeht, wird auch hierbei die Lösung allmählich neutral; um also fortgesetzt die günstige Wirkung einer ganz schwachen Ansäuerung des Elektrolyten auszunutzen, mufs man diese auf geeignete Weise dauernd immer wieder erneuern.

Demnach versteht man, wie nach dem D.R.P. Nr. 83536 und Nr. 89844 der Elektrizitätsgesellschaft vormals SCHUCKERT & Co. ein Zusatz von Alkalibikarbonat unter zeitweisem Einleiten von Kohlensäure bei der Elektrolyse einer 40—100° heifsen Alkalichloridlösung die Stromausbeute an Chlorat gegenüber einer reinen und neutralen Lösung wesentlich erhöhen kann. HABER führt diesen Einflufs darauf zurück, dafs das Alkalibikarbonat eine konstante, der Chloratbildung besonders günstige Hydroxylkonzentration im Elektrolyten aufrecht erhält, eine Deutung, welcher unter Berücksichtigung des notwendigen Einleitens freier Kohlensäure nicht ohne weiteres zuzustimmen war. Jedenfalls bot ein eingehendes Studium dieses Chloratprozesses,

über welchen bisher keine eingehenderen Veröffentlichungen vorlagen, eine willkommene Möglichkeit, die obige Theorie zu prüfen.

Auch die vorerwähnten Versuche von BISCHOFF und mir sowie von OETTEL über die Erscheinungen bei der Elektrolyse der Chlorcalciumlösungen finden im Sinne der oben gegebenen Betrachtungen ihre sehr einfache Deutung. Denn das Auftreten eines Kalkdiaphragmas an der Kathode bewirkt nicht nur eine Verminderung der Reduktion des Hypochlorits, sondern es bedeutet auch ein dauerndes Verschwinden kleiner Hydroxylmengen aus der Lösung, also eine Beförderung der Entstehung freier unterchloriger Säure.¹ Deshalb nimmt die Hypochloritkonzentration, obgleich nur sehr wenig dieses Salzes durch Reduktion verschwindet, doch keinen sehr hohen Wert an, und steigt dafür die Chloratausbeute auf das für sie bei der Elektrolyse von Chloridlösungen mögliche Maß an; deshalb auch erfolgt nach der Unterbrechung der Elektrolyse immer noch Chloratbildung auf Kosten des Hypochlorits und unter völligem oder teilweisem Verschwinden des während der Elektrolyse am Boden der Zelle abgeschiedenen Kalkhydrats. Endlich liegt in dem Auftreten freier unterchloriger Säure der Grund, daß eine durch Elektrolyse einer Chlorcalciumlösung hergestellte Bleichflüssigkeit energischer bleicht als eine Chlorkalklösung von gleichem Gehalt an Hypochloritsauerstoff; es handelt sich hier um die schon von LUNGE und LANDOLT gemachte Beobachtung, daß man eine Chlorkalklösung durch geringe Zusätze schwacher Säuren aktivieren, d. h. ihre Bleichwirkung beschleunigen kann.

OETTEL fand, daß eine Chlorkalium enthaltende Chlorcalciumlösung bei der Elektrolyse sehr reichlich Chlor entwickelte, während gleichzeitig an der Kathode das Kalkhydrat in sehr dichten Krusten sich ansetzte. Offenbar ist dieses unter solchen Umständen so schwer löslich, daß hier der Fall vorliegt, bei dem infolge Hydroxylmangels nicht nur unterchlorige Säure, sondern auch freies Chlor auftritt. Ganz dasselbe beobachtete FOGH bei der Elektrolyse einer Chlormagnesiumlösung ohne Diaphragma, wobei sehr erhebliche Mengen freien Chlors aus der Lösung entwichen, infolge der geringen Löslichkeit des Magnesiumhydrats.

¹ BISCHOFF und ich haben die Thatsache des Auftretens freier unterchloriger Säure auf eine Hydrolyse von Calciumhypochlorit zurückzuführen versucht; doch muß diese Auffassung durch die obige ersetzt werden, angesichts der Thatsache, daß, wie JORRE und ich fanden (a. a. O. S. 95), Calciumhypochlorit höchstens in ganz geringem Maße in wässriger Lösung Hydrolyse erleidet.

[Die Beobachtungen über die Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen gestatteten auch, die Bedeutung des von KELLNER¹ für die Chloratherstellung als nützlich erkannten Zusatzes von Kalkhydrat zu Alkalichloridlösungen darin zu erblicken, daß es an der Kathode die Entstehung eines die Reduktion beeinträchtigenden Diaphragmas hervorrufen könnte. Diese, natürlich durch Versuche noch zu begründende Vorstellung würde den Widerspruch beseitigen, in welchem die HABER'sche Auffassung, daß das schwer lösliche Kalkhydrat durch die der Lösung dauernd erteilte kleine Hydroxylkonzentration die Chloratbildung fördert, also den anodischen Vorgang beeinflusst, zu der schon erwähnten OETTEL'schen Beobachtung steht, daß selbst eine 0,3% KOH enthaltende Lösung für die Entstehung von Chlorat sich nicht nennenswert günstiger verhält als eine neutrale Lösung.]

d) Über den Einfluß der Alkalität des Elektrolyten auf die Chloratbildung in Alkalichloridlösungen.

Ein stärkerer Zusatz von freiem Alkalihydrat zu einer Alkalichloridlösung bewirkt, wie OETTEL gefunden hat und oben schon erwähnt ist, bei der Elektrolyse eine bedeutende Herabminderung des Hypochlorits und ein sehr erhebliches Ansteigen des Chlorats. OETTEL sowohl wie HABER und WOHLWILL sind der übereinstimmenden Ansicht, daß unter diesen Verhältnissen das Chlorat einem rein elektrochemischen Prozeß an der Anode seine Entstehung verdankt. Freilich war es von vornherein auch nicht ausgeschlossen, die Besonderheiten der alkalischen Chloridlösungen auf die Entstehung verhältnismäßig konzentrierter Hypochloritlösungen an der Anode und deren dadurch sehr gesteigerte Umwandlungsgeschwindigkeit in Chlorat zurückzuführen.

Trifft aber die Ansicht der genannten drei Forscher zu, und ist andererseits auch die im vorstehenden verfochtene Auffassung einer im wesentlichen sekundären Chloratbildung in neutraler oder schwach saurer Lösung nicht von der Hand zu weisen, so müssen sich beide Vorgänge als in wesentlichen Punkten von einander verschieden erweisen lassen, es muß also im Sinne von OETTEL's oben erwähnten Darlegungen bei der Elektrolyse Chlorat auf zwei verschiedenen Wegen entstehen können, sekundär sowohl wie primär.

OETTEL's Untersuchungen gaben in diesem Sinne auch sehr wertvolle Hinweise. Wie oben schon angedeutet, zeigen sie, daß

¹ D.R.P. Nr. 90060.

bei einer Stromdichte von 0,0146 Amp./qcm und bei Gegenwart von 1 bis 4% KOH in der Lösung mit zunehmender Temperatur das Hypochlorit anstieg, das Chlorat sich verminderte, und zwar beides um so stärker eintrat, je höher die Alkalität war. Es bewirkt also ein Alkalizusatz gerade das entgegengesetzte Verhalten von dem, wie es die Elektrolyse neutraler und schwach saurer Alkalichloridlösungen kennzeichnet. Freilich verändert eine Steigerung der Stromdichte auf 0.146 Amp./qcm diese Verhältnisse in dem Sinne, daß bei niedrigem Alkaligehalt ähnliche Erscheinungen wie in neutraler Lösung bei Temperaturerhöhung hervortreten, bei 4% KOH aber sowohl Hypochlorit wie Chlorat bei einem Temperaturanstieg um 50 bis 60° eine verhältnismäßig geringe Abnahme zeigen.

Diese recht verwickelten Dinge sowie auch die Frage nach dem Einfluß, welchen eine stetige Steigerung des Alkalizusatzes auf die Natur der Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse ausübt, bedurften einer eingehenden experimentellen Nachprüfung. Brachte diese eine Bestätigung für die Annahme einer primären Chloratbildung in stärker alkalischer Lösung, so war mit Rücksicht auf den Weg, auf dem dieser Beweis geführt wurde, wiederum auch der Theorie der sekundären Chloratbildung eine sehr wichtige Stütze gegeben. Es war daher nach dieser Richtung hin bei der vorzunehmenden Experimentaluntersuchung besondere Aufmerksamkeit zu verwenden, zumal ja hier eine Entscheidung über die tiefstgehende Meinungsverschiedenheit bezüglich der Theorie der elektrolytischen Chloratbildung zu suchen war.

Gegenüber dieser Frage erst in zweite Linie trat diejenige nach dem Mechanismus einer etwa nachweisbaren primären anodischen Chloratbildung; daß hierfür sowohl die HABER'sche wie die WOHLWILL'sche Auffassung als möglich in Betracht zu ziehen waren, wurde oben erwähnt; ja es schien nicht ausgeschlossen, daß beide Ansichten zu Recht beständen, und daß je nach den herrschenden Versuchsbedingungen die Deutung der Erscheinungen bald mehr im Sinne der einen, bald mehr in dem der anderen dieser Vorstellungsweisen zu suchen sein könnte.

Es soll hier den diese Punkte betreffenden Untersuchungen und Überlegungen von Herrn Dr. MÜLLER nicht vorgegriffen werden und nur eine, wie mir scheint, grundsätzliche Seite der hier auftretenden Fragen kurz berührt werden.

Die HABER'sche Reaktionsgleichung (1) besagt, daß $1\bar{\text{Cl}}$ und 5OH im Augenblick, da sie an der Anode ihre Ladungen abgeben,

zu Chlorsäure zusammentreten, und nach der WOHLWILL'schen Gleichung (5) muß auch jedenfalls eines der der Einwirkung der Hydroxylionen unterliegenden ClO^- -Ionen seine Ladung an der Anode verlieren, damit der Vorgang stattfinden kann, während andererseits es auch nach diesem Forscher möglich ist, daß z. B. sich entladende O^- -Ionen dabei auf die in der benachbarten Lösung befindlichen, aber nicht mit entladenen Cl^- oder ClO^- -Ionen oxydierend einwirken. Es entsteht die Frage, ob denn ein solcher Vorgang bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen nicht allgemeiner anzunehmen wäre, nicht auch bei der Entladung der OH^- -Ionen und der dadurch gegebenen Entstehung von freiem Sauerstoff eine Rolle spielen könnte. Man würde damit dem anodisch entstehenden Sauerstoff bei der Bildung von Chlorsauerstoffsalzen eine ähnliche oxydierende Rolle zuschreiben, wie er sie ja auch bei der Oxydation organischer Verbindungen bethätigt, und welche der Bethätigung des kathodischen Wasserstoffes bei Reduktionen nur entsprechen würde. Da wir die rein chemische Bildung von Chlorat als auf einem Oxydationsvorgang von Hypochloriten und Chloriden beruhend erkannten, steht dieser Auffassung nicht viel im Wege, es sei denn der Umstand, daß die primäre Chloratbildung durch Temperatursteigerung beeinträchtigt wird, während wir für elektrolytische Reduktionen ganz allgemein mit steigender Temperatur eine Erhöhung ihrer Reaktionsgeschwindigkeit kennen. Solange wir aber noch sowenig wie bisher über die Natur der anodischen Oxydationsvorgänge kennen, darf diesem Einwande kein allzu großes Gewicht beigelegt werden.

Die eben erörterte Möglichkeit wird durch folgende Überlegung vielleicht näher beleuchtet: HABER führt, wie erwähnt, die Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse ganz verdünnter Salzsäurelösungen auf primäre Entladung der Hydroxylionen des Wassers zurück. Die gleichzeitig verlaufende Bildung von Chlorsäure und Überchlorsäure bringt er, wie Gleichung (1) und (2) darthun, ebenfalls mit der Entladung der Anionen des Wassers in Zusammenhang, indem er z. B. für die letztgenannte Säure sich vorstellt, daß ihre Bildung auf Vereinigung von 1ClO_3^- und 1OH^- im Augenblick der gleichzeitigen Entladung beruht. Nun kann man aber die Überchlorsäure oder ihre Salze aus den Lösungen der Chlorsäure oder der Chlorate um so leichter durch Elektrolyse darstellen, je höher deren Konzentration und je höher die Stromdichte ist,¹ je mehr man

¹ Zeitschr. Elektrochem. 4, 386.

also zu der Annahme genötigt ist, daß an der Anode eine primäre OH^- -Entladung einer sekundären Sauerstoffentwicklung infolge voraufgehender ClO_3^- -Entladung Platz macht. Erscheint es unter solchen Umständen nicht zweckmäßig, die Frage nach dem Grade der Beteiligung der Hydroxylionen des Wassers an den anodischen Vorgängen aus den Betrachtungen auszuschalten, und lediglich das den Erscheinungen bei der Elektrolyse sehr verdünnter und sehr konzentrierter Chloratlösungen Gemeinsame, nämlich die Sauerstoffentwicklung selbst, den theoretischen Vorstellungen zu Grunde zu legen, also anzunehmen, daß der anodisch frei werdende Sauerstoff ClO_3^- -Ionen zu ClO_4^- -Ionen oxydiert?

Thut man das aber, so fällt die Notwendigkeit weg, daß die zu oxydierenden Ionen immer als am Entladungsvorgange beteiligt angenommen werden; es genügt vielmehr, daß sie in der Lösung an die Anode geführt und hier der Wirkung des freiwerdenden Sauerstoffes ausgesetzt werden. Daß eine derartige Betrachtungsweise auch für die Deutung der primären, elektrolytischen Chloratbildung nicht ganz belanglos ist, wird Herr Dr. MÜLLER bei der Besprechung seiner Versuche zu betonen Gelegenheit haben.

VI. Über die Art der anzustellenden Versuche.

Ogleich die von mir beabsichtigte Untersuchung lediglich vom theoretischen Standpunkte aus unternommen wurde, so sollte sie doch gerade die bei der elektrolytischen Chloratdarstellung im Laboratorium oder in der Technik mitwirkenden Vorgänge aufzuklären versuchen. Auf möglichste Innehaltung der hierbei herrschenden Arbeitsbedingungen war daher, zumal hinsichtlich der Stromdichte, bei den anzustellenden Untersuchungen besondere Rücksicht zu nehmen. Diese Stromdichte ist so groß (sie liegt um 0.1 Amp./qcm herum), daß der Anode ein hinreichend hohes Potential erteilt wird, um allen in der Lösung auftretenden Anionen eine Beteiligung an den anodischen Vorgängen zu erlauben. Diese werden also ihrem Verlaufe nach lediglich durch die an der Anode herrschenden Konzentrationen der einzelnen Anionen gegeben sein. Diese Konzentrationen sind nun im allgemeinen mehr oder weniger verschieden von den in der übrigen Lösung herrschenden, und hierin lag eine große Erschwernis für die Deutung der Beobachtungen.

Es war aber doch möglich, in gewissem, dem Zweck dieser Untersuchungen genügenden Maße diese Schwierigkeit zu überwinden. Für manche Fragen war nämlich weniger die Kenntnis

der in Rede stehenden Konzentrationen selbst von Wichtigkeit, als vielmehr nur die Feststellung, ob dieses oder jenes Anion in einem Falle an der Anode mit größerer oder kleinerer Konzentration auftrat als im anderen. Durch sorgfältig systematisch vergleichende Versuchsreihen und möglichst eingehende analytische Bestimmungen sämtlicher Produkte der Elektrolyse liefs sich eine derartige Frage oft aus der Kenntniss der im einen oder anderen Falle im Elektrolyten herrschenden Konzentration des betreffenden Anions beantworten.

Wiederholt aber schien es schon genügend, und zwar, wie oben erwähnt, bei besonders wichtiger Gelegenheit, die qualitative Reaktion der die Anode bespülenden Lösung, ob sauer oder alkalisch, zu kennen. Nur da, wo eine genaue Kenntniss der dicht an der Anode herrschenden Konzentrationen mehrerer um die Entladung konkurrierender Anionen zur Beantwortung der sich ergebenden Fragen unerlässlich war, hat die gewählte Arbeitsweise eine endgültige Entscheidung nicht zu bringen vermocht. Hier musste es zunächst genügen, festzustellen, ob die denkbaren Vorgänge auch wirklich ernstlich in Betracht kamen oder nicht; einer späteren Experimentaluntersuchung, welche mit einer hierfür geeigneteren Methode arbeitete, musste dieser Theil der noch übrig bleibenden Fragen zur Beantwortung überlassen werden.

Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1899.

Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden.

Von

ERICH MÜLLER.

Mit 14 Figuren im Text.

Durch die vorangegangenen theoretischen Betrachtungen des Herrn Prof. FOERSTER ist im allgemeinen der Weg gekennzeichnet, den die folgende Experimentaluntersuchung einzuschlagen hat, die sich damit beschäftigt, die Vorgänge der Hypochlorit- und Chloratbildung bei der Elektrolyse wässriger Chloralkalilösungen zu untersuchen.

Es wird dabei in erster Linie darauf ankommen, die bekannten Erscheinungen bei der Bildung dieser Verbindungen auf rein chemischem Wege durch Einwirkung von Chlor auf Alkalihydratlösungen sich zu vergegenwärtigen und festzustellen, ob diese auch bei der elektrolytischen Hypochlorit- und Chloratbildung sich wiederfinden oder nicht, ob wir gezwungen sind, neben oder an Stelle von den rein chemischen besondere Vorgänge elektrochemischer Natur anzunehmen.

In zweiter Linie war zu untersuchen, ob die sowohl in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung beobachtete elektrolytische Chloratbildung ihrer Natur nach ein und derselbe Vorgang ist, oder ob verschiedene, durch die wechselnden Bedingungen bald mehr bald weniger begünstigte Vorgänge hier im Spiele sind.

I. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ohne Zusatz von Alkalihydraten.

A. Untersuchungen in neutraler Chloralkalilösung.

Wenn man voraussetzt, daß bei der Elektrolyse neutraler Chloralkalilösungen die Hypochlorit- und Chloratbildung im wesentlichen auf demselben Wege erfolgt, wie bei dem rein chemischen Vorgang der Einwirkung von Chlor auf Alkalihydratlösungen, so hat man folgende Schlussfolgerungen aus dieser Annahme, welche experimentell zu prüfen sind.

1. Chlor muß thatsächlich dauernd in elementarem Zustande an der Anode auftreten.

2. Bei Beginn der Elektrolyse muß zuerst das Hypochlorit entstehen, als Ausgangskörper für das Chlorat; je höher seine Konzentration steigt, um so schneller muß es in Chlorat übergehen. Schliesslich muß seine Konzentration einen konstanten Wert annehmen; der Betrag, bei welchem dies der Fall ist, muß von den Versuchsbedingungen abhängen, doch so, daß wenn diese die Geschwindigkeit der Umwandlung in Chlorat erhöhen, der konstante Wert der Hypochloritkonzentration sinkt.

3. Die Chloratbildung erfolgt durch freie unterchlorige Säure, welche letztere durch Entladung von ClO -Ionen an der Anode entsteht. Da diese nur in geringer Menge gegenüber Cl -Ionen auftreten, so müssen sie leichter entladbar sein als letztere.

Es soll zunächst der zweite dieser Punkte an der Hand von Versuchen erläutert werden. Der zeitliche Verlauf der Hypochlorit- und Chloratbildung bei der Alkalichloridelektrolyse ist bisher noch nicht genügend eingehend untersucht worden.

Zur Elektrolyse wurde stets Chlornatrium gewählt, um einem Auskrystallisieren von Chlorat, wie es bei Verwendung von Chlorkalium zu befürchten ist, vorzubeugen, wodurch eine einfache Deutung der Ergebnisse hätte beeinträchtigt werden können.

Die Mengen des gebildeten Hypochlorits und Chlorats wurden in der Weise ermittelt, daß in bestimmten Zeitabschnitten je 2 ccm Lösung dem Elektrolyten entnommen und analysiert wurden; sie sind angegeben, in dem ihnen entsprechenden Betrage an aktivem Sauerstoff. Was die bei der Bestimmung befolgte analytische Methode anbetrifft, so sei auf die Arbeit von FÖRSTER und JORRE¹ verwiesen.

Um diese Versuche an diejenigen von OETTEL² anzuschließen, wurden sie gleichzeitig gasanalytisch verfolgt. Eine Beschreibung der Methode kann — da sie wohl als allgemein bekannt vorausgesetzt werden darf — fortgelassen werden. Die jeweilige Stromstärke wurde in allen Fällen durch ein Amperemeter beobachtet, die für einen Versuch aufgewandte gesamte Strommenge aus der in einem Kupfervoltameter niedergeschlagenen Menge Kupfer berechnet, und die an den Elektroden herrschende Spannung durch ein Voltmeter bestimmt. Die genannten Meßinstrumente waren

¹ *Journ. pr. Chem.* (1899) 59, 53 ff.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 1895, Heft 11 und 15.

mit der Zersetzungszelle und einem Knallgasvoltameter in den Stromkreis eingeschaltet.

Für die Versuche 1—3, 5, 6, 15—21 diente zur Aufnahme des Elektrolyten ein etwa 550 ccm fassendes Glasgefäß, das durch einen Gummistopfen luftdicht verschließbar war. Der letztere hatte 5 Durchbohrungen. In die eine war ein Gasableitungsrohr, in die zweite ein verschließbares Rohr zur Entnahme von Flüssigkeitsproben, in die anderen drei die Elektroden, deren Zuleitungsdrähte in Glasröhren eingeschmolzen waren, eingepaßt. Die Elektroden bestanden aus Platin und waren als rechteckige Bleche vertikal und parallel zu einander mit 1.5 cm Entfernung aufgehängt. In der Mitte befand sich die Anode mit einer beiderseitigen Oberfläche von 58 qcm, zu beiden Seiten derselben die kleineren Kathoden, jede mit einer einseitig wirksamen Oberfläche von 12 qcm.

Die Stromstärke betrug 4.5 Ampère.

Versuch 1.

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.6—4.7 Volt.

Versuchsdauer Stunden ¹	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiver Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	86.0	8.8	5.2	0.17	0.06
$\frac{1}{2}$	82.6	13.4	4.0	0.39	0.08
$\frac{3}{4}$	77.5	18.4	4.1	0.73	—
1	73.2	23.1	3.7	0.91	0.08
$1\frac{1}{2}$	64.6	30.7	4.7	1.43	0.07
2	54.8	36.4	8.8	1.58	0.23
3	46.7	44.1	9.2	2.15	0.40
4	36.7	51.2	12.1	2.62	0.74
5	36.4	49.0	13.7	2.76	—
6	34.7	51.1	14.2	2.76	1.53
7	32.3	51.4	16.3	2.76	2.11
8	32.3	51.3	16.4	2.86	2.32

Im Voltameter niedergeschlagen 43.0 g Cu = 10.8 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 5.18 g = 47.0 % Stromausbeute.

¹ Nach Ablauf der hier angeführten Zeit wurde mit dem Auffangen der Gase begonnen. Die Entnahme der Lösungsproben erfolgte in allen Fällen direkt im Anschluß an die Gasentnahme. Die Resultate für die Mengen Hypochlorit- und Chloratsauerstoff beziehen sich also strenggenommen auf einen etwas späteren Zustand der Lösung.

Versuch 2.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 3.9–4.0 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiver Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	75.9	20.5	3.6	0.41	0.08
$\frac{1}{2}$	63.3	32.3	4.4	—	—
$\frac{3}{4}$	58.1	36.3	5.6	0.79	0.14
1	52.3	41.3	6.4	—	—
$1\frac{1}{4}$	47.6	44.9	7.5	0.97	0.26
$1\frac{1}{2}$	41.9	48.6	9.5	1.04	0.34
2	35.5	53.3	11.2	1.11	0.55
$2\frac{1}{2}$	35.0	53.5	11.5	1.15	0.77
3	33.4	54.7	11.9	1.15	0.95
$3\frac{1}{2}$	33.1	54.8	12.1	1.14	1.18
4	33.1	54.5	12.4	1.15	1.42
18	30.8	56.7	12.5	1.15	7.63
19	32.6	54.8	12.8	—	—
21	32.8	54.8	12.8	1.15	9.26

Im Voltameter niedergeschlagen 112 g Cu = 28.2 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 10.4 g = 36.8 % Stromausbeute.

Um eine bessere Übersicht über die durch diese beiden Versuche gewonnenen Resultate zu gewinnen, wurden dieselben in je ein Koordinatensystem eingezeichnet.

Auf der Abscissenachse ist die Versuchsdauer in Stunden, auf der Ordinate die dem gebildeten Hypochlorit und Chlorat entsprechende Menge aktiven Sauerstoffes in Decigrammen resp. die zur Reduktion und zur Sauerstoffentwicklung verbrauchten Anteile der Stromarbeit in Prozenten aufgetragen.

Diese Versuche bestätigen vollständig die oben unter 2 ausgesprochene Erwartung, indem sie zeigen, daß die Kurve für Hypochlorit allmählich bis zu einem Punkte ansteigt, von dem ab sie parallel zur Abscissenachse verläuft und der in der Kälte ungefähr doppelt so hoch liegt wie in der Wärme. Dieser Punkt ist aber auch charakteristisch für sämtliche anderen Kurven. Die Chloratkurve, welche bis dahin nach unten gekrümmt verlief, nimmt von diesem Punkte an eine geradlinig steigende Richtung und die Kurven für Reduktion und Sauerstoffentwicklung sind mit der des Hypochlorits

fast genau in ihrem Verlauf identisch. Der charakteristische Punkt ist in der Kälte nach 4, in der Wärme nach 2 Stunden erreicht.

Neutrale Lösungen von NaCl. 10 bis 18° C.

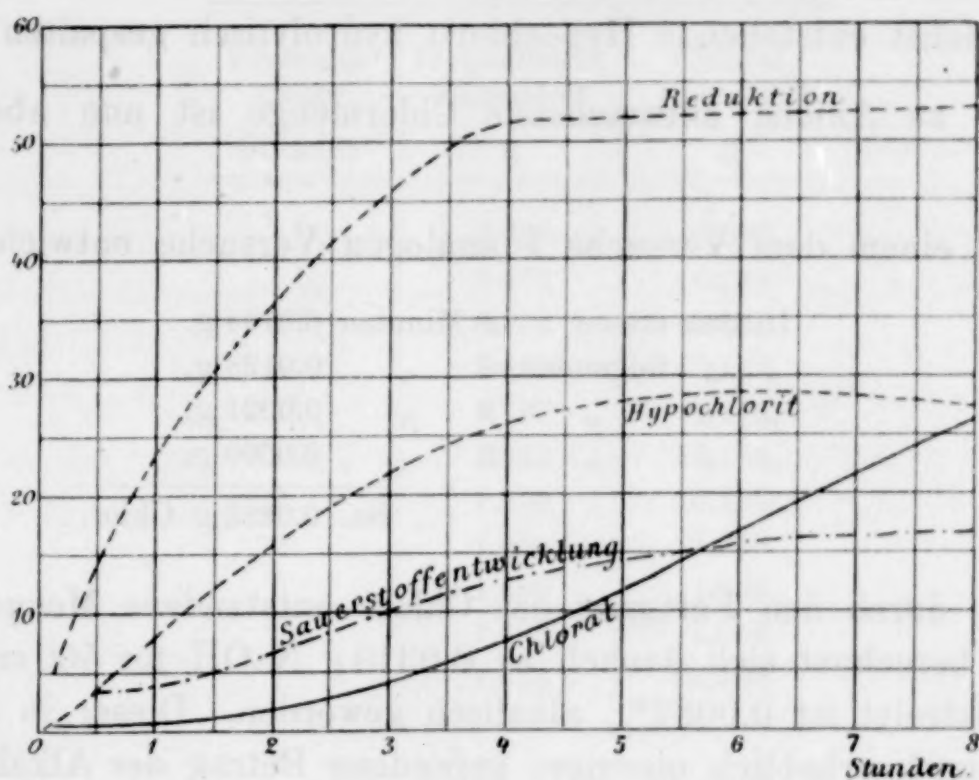


Fig. 1.

Neutrale Lösung von NaCl. 50° C.

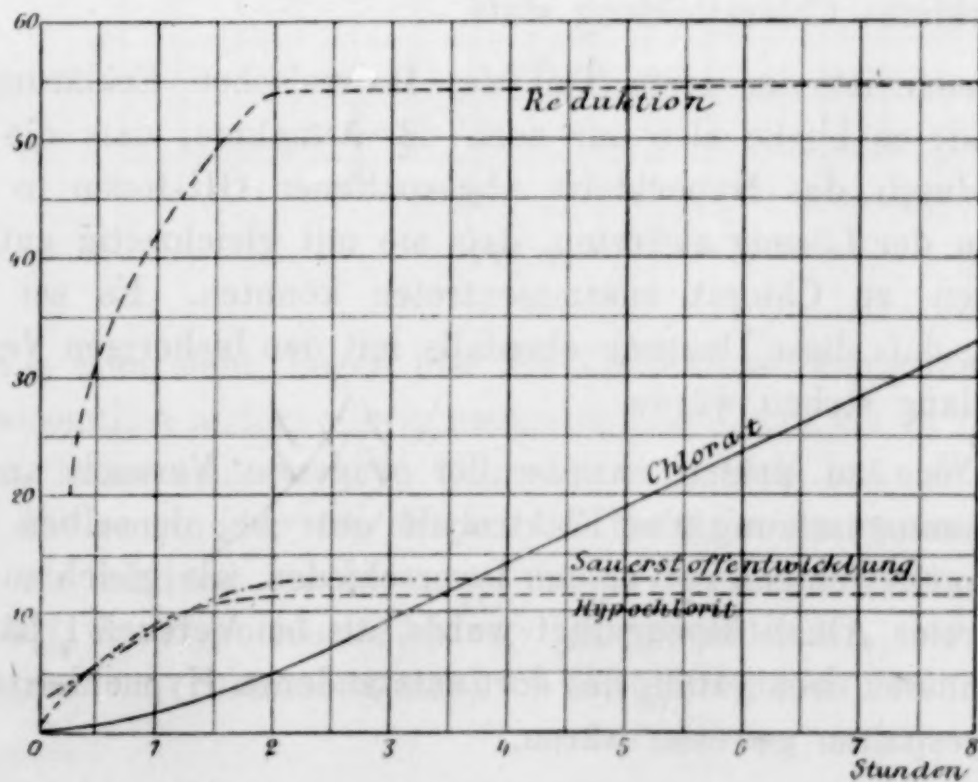


Fig. 2.

HABER¹ erklärt die elektrolytische Bildung des Chlorats in der Weise, daß er annimmt, Cl- und OH- -Ionen vereinigen sich nach ihrer Entladung zu HClO_3 . Die für diese Reaktion nötigen OH- -Ionen sollen dadurch entstehen, daß der Elektrolyt durch das zu Beginn der Elektrolyse entweichende Chlor alkalisch wird und daß das zunächst entstehende Hypochlorit hydrolytisch gespalten ist.

Die zu Anfang entweichende Chlormenge ist nun aber sehr gering.

Bei einem dem Versuche I analogen Versuche entwich Chlor:

In den ersten	2 Minuten	0.0134 g,
„ „ folgenden	3 „	0.0128 g,
„ „ „	3 „	0.0021 g,
„ „ „	3 „	0.0000 g.
		Sa. 0.0283 g Chlor.

Die durch den Fortgang des Chlors entstandene Menge freien Alkalis berechnet sich danach zu 0.0319 g NaOH für 500 ccm oder der Elektrolyt ist 0.0064% alkalisch geworden. Dieser in anderen Fällen noch erheblich niedriger gefundene Betrag der Alkalität hat zwar offenbar eine Vermehrung der Hydroxylionen im Elektrolyten zur Folge, aber während bereits nach 8 Minuten kein Chlor mehr aus der Zelle entweicht, während also der Höhepunkt der Alkalität weit früher erreicht ist, findet in der Kälte erst nach 1½ Stunden eine merkliche Chloratbildung statt.

Danach ist der erste Teil der HABER'schen Erklärung nicht zutreffend; es bliebe also nur noch die Annahme, daß die hydrolytisch durch das Hypochlorit abgespaltenen OH- -Ionen in solcher Menge in der Lösung auftreten, daß sie mit gleichzeitig entladenen Chlorionen zu Chlorat zusammentreten könnten. Es sei hervorgehoben, daß diese Deutung ebenfalls mit den bisherigen Versuchen im Einklang stehen würde.

Um sie zu prüfen, wurde der folgende Versuch angestellt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten war bei denselben nur insofern von derjenigen in Versuch I verschieden, als gleich zu Beginn so viel freies Alkali hinzugefügt wurde, als bei Versuch I hätte entstehen müssen, wenn 10% des dort entstandenen Hypochlorits hydrolytisch gespalten gewesen wären.

¹ Z. anorg. Chem. 16, 333 und 334.

Versuch 3.

Temperatur 8–12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 25 g NaCl in 100 ccm + 0.1 % NaOH.

 $D_a = 0.075$ Amp./qcm. $D_K = 0.18$ Amp./qcm.

Spannung 4.6 Volt. Stromstärke 4.5 Amp.

Versuchs- dauer Stunden	Hypochlorit, Sauerstoff g	Chlorat, Sauerstoff g
$\frac{1}{4}$	0.384	0.000
$\frac{1}{2}$	0.571	0.019
$\frac{3}{4}$	0.802	0.047
1	1.002	0.168
$1\frac{1}{4}$	1.187	0.170
$1\frac{1}{2}$	1.362	0.184
2	1.550	0.237
4	1.638	1.296
5	1.650	1.606
6	1.662	2.069
7	1.623	2.509

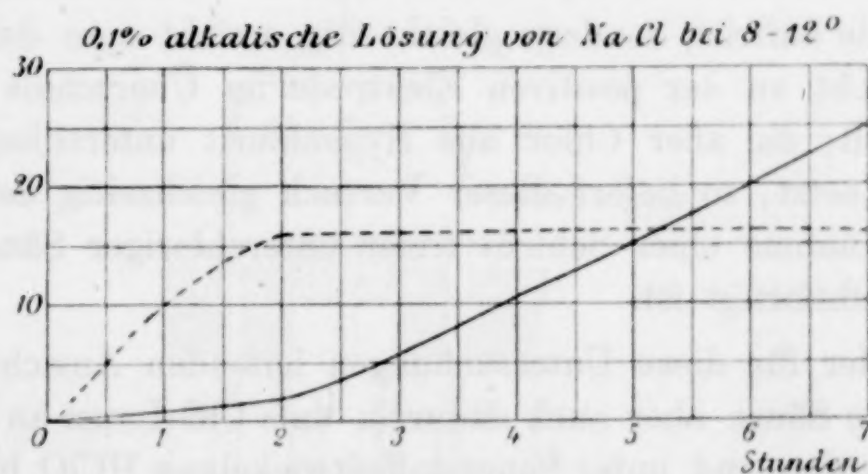


Fig. 3.

Wie man sieht, liegen hier die Verhältnisse wenigstens insofern nicht wesentlich anders wie in neutralen Lösungen, als in den ersten Stunden keine nennenswerte Chloratbildung statt hat. Wollte man daher die zweite der von HABER in Betracht gezogenen Möglichkeiten als bindend erachten, so müßte man annehmen, daß weit über 10% des Hypochlorits hydrolytisch gespalten sei, und das trifft nach einer von BREDIG¹ gemachten Mitteilung nicht zu.

¹ Zeitschr. Elektrochem. 4, 1, 13.

Beweist das Entweichen von Chlor zu Beginn der Elektrolyse schon, daß Chlor in elementarem Zustande an der Anode auftreten muß, so läßt sich noch ein weiteres Argument erbringen, daß dies auch im weiteren Verlauf der Elektrolyse der Fall ist. Giebt man nämlich eine neutrale Chlornatriumlösung in eine Platinschale, die man zugleich als Anode benutzt und in eine Kältemischung setzt, und elektrolysiert man unter Verwendung eines gekühlten Platintiegels als Kathode, so kann man folgendes beobachten. An der Wandung der Schale läßt sich eine gelblich-grüne Belegung erkennen, und mit Fortschreiten dieser Erscheinung steigt die Spannung. Kratzt man mit einem Glasstabe an dem Boden der Schale, so steigen ganze Schollen einer Krystallmasse an das Flüssigkeitsniveau, indem die Spannung gleichzeitig wieder sinkt.

Diese Krystallkrusten verschwinden an der Oberfläche unter starkem Geruch nach Chlor und geben sich als Chlorhydrat zu erkennen.

Selbst bei einem Zusatz von Alkali bis zu 0.3 v. H. kann man diese Bildung von Chlorhydrat beobachten, und es ist dadurch nicht nur ganz einwandfrei erwiesen, daß Chlor in elementarem Zustande an der Anode auftritt, sondern gleichzeitig ersieht man daraus, daß dasselbe dicht an der positiven Elektrode im Überschuss eine Zeit lang verweilt; da aber Chlor aus Hypochlorit unterchlorige Säure in Freiheit setzt, so liefert dieser Versuch gleichzeitig den Beweis, daß die Annahme einer Schicht freier unterchloriger Säure an der Anode gerechtfertigt ist.

Nach der für diese Untersuchungen leitenden Ansicht entsteht die genannte Säure aber auch dadurch, daß ClO^- -Ionen an der Anode entladen werden und unter Sauerstoffentwicklung HClO bilden. Es gelang mir, für diese Auffassung eine wertvolle Stütze zu finden durch Verfolgung der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse einer Hypochloritlösung.

Wenn bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natron die nach Beendigung gefundene Menge Chloratsauerstoff größer ist, als einer eventuellen Zunahme des Gesamtsauerstoffes entspricht, so muß Hypochlorit sekundär in Chlorat verwandelt worden sein. Unter den herrschenden Temperaturverhältnissen kann dies aber nicht anders als durch Vermittelung von freier unterchloriger Säure geschehen. Eine sekundäre Bildung von Chlorat würde also eine Bestätigung der obigen Annahme sein.

Eine Lösung von Hypochlorit, wie man sie für gewöhnlich durch Einleiten von Chlor in Natronlauge erhält, konnte hier keine Verwendung finden, da sie ja für ein Mol. NaClO stets ein Mol. NaCl enthält, und da es hier vor allen Dingen darauf ankam, eine möglichst von Cl^- -Ionen freie Lösung zu haben.

Es mußte deshalb der umständlichere Weg eingeschlagen werden, die Hypochloritlösung durch Neutralisation einer nach BALARD dargestellten Lösung von freier unterchloriger Säure, die durch einen Luftstrom ihres Chlorgehaltes entledigt wurde, mit der berechneten Menge Natronlauge herzustellen. Die letztere wurde, um sie völlig chlorfrei zu bekommen, durch Eintragen von Natrium in Wasser erhalten.

Trotz aller Vorsicht gelang es nicht, jede Chloratbildung und damit verbundene Entstehung von Chlorid auszuschließen. Dieselbe war jedoch sehr gering und beeinträchtigte, wie sich zeigte, die Ergebnisse nicht.

50 ccm einer solchen Lösung, die pro 100 ccm 1.3422 g Hypochlorit- und 0.4226 g Chloratsauerstoff enthielt, wurden der Elektro-

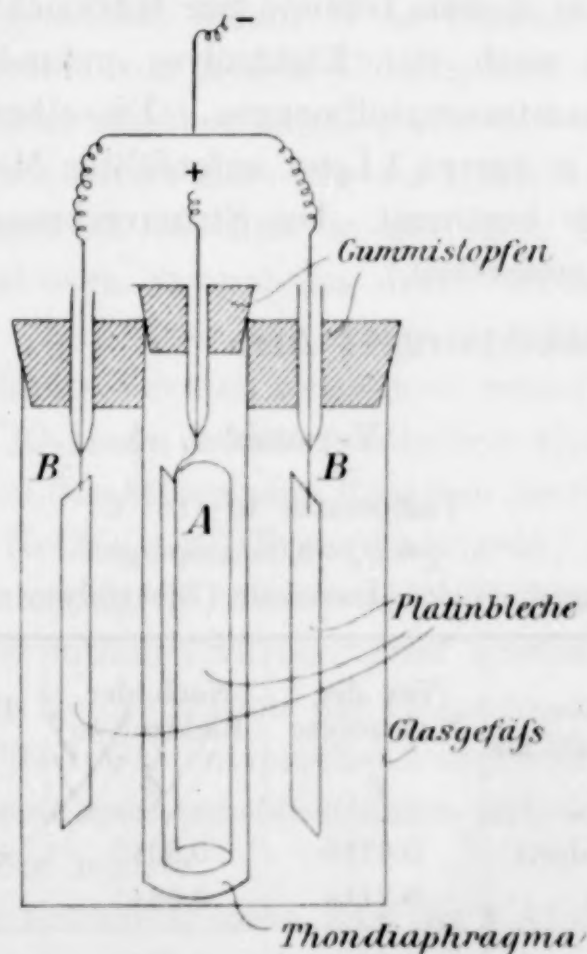


Fig. 4.

lyse in dem in Fig. 4 abgebildeten Apparat unterworfen. Die Anordnung des Versuches geht aus der Zeichnung hervor.

A, der Anodenraum, bestand aus einem Thoncylinder aus PUKALL'scher Masse. Er faßte ca. 60 ccm Flüssigkeit und wurde mit der zu elektrolysierenden Lösung von Hypochlorit beschickt. Ein Diaphragma wurde angewandt, um einen Verlust an Hypochlorit durch Reduktion zu vermeiden.

B, ein Glasgefäß, faßte ungefähr 550 ccm Flüssigkeit und wurde mit 1% iger chlorfreier Natronlauge ziemlich angefüllt. Die Anode bestand aus einem Platinmantel von 20 qcm einseitig wirksamer Oberfläche. Die Kathoden bildeten 2 Platinbleche von je 10 qcm einseitig wirksamer Oberfläche. In den Gummistopfen waren noch außerdem Öffnungen für Gasentnahme und Thermometer vorhanden, die in der Figur nicht gezeichnet sind.

Aus den gasanalytischen Resultaten konnte kein klares Bild gewonnen werden. Wenn im Anfang nämlich die Niveaus in *A* und *B* gleich hoch standen, so trat die schon oft beobachtete Erscheinung auf, daß während der Elektrolyse die Flüssigkeit von *A* nach *B* gedrückt wurde.

Es konnte aus diesem Grunde nur Rücksicht genommen werden auf die vor und nach der Elektrolyse gefundenen Hypochlorit-, Chlorat- und Gesamtsauerstoffmengen. Dieselben wurden nach beendigtem Versuch in der zu 1 Liter aufgefüllten Mischung der Anoden- und Kathodenlauge bestimmt. Der Stromverbrauch wurde durch ein Kupfervoltameter gemessen.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

Versuch 4.

Temperatur 15–18° C.

$D_K = D_a = 0.05$ Amp./qcm.

Spannung 5.5 Volt. Dauer der Elektrolyse ca. 50 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse g	Nach der Elektrolyse g	Differenz g
Hypochlorit	0.6710	0.3010	0.3700
Chlorat	0.2114	0.6645	0.4531
Gesamt	0.8824	0.9655	0.0831

Im Voltameter niedergeschlagen 0.995 g Cu = 0.251 g Sauerstoff = 33.1 % Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.0831 g bedingt im Sinne der Gleichung $\text{ClO} + 2\text{O} = \text{ClO}_3$ eine Abnahme des Hypochloritsauerstoffes von 0.0416 g; folglich sind verschwunden:

0.0416 g Hypochloritsauerstoff oder 11.2%
durch direkte Oxydation,

0.3284 g oder 88.8%
durch sekundäre Umwandlung.

In der Kathodenlauge konnte nach beendigtem Versuche ein Gehalt an Hypochlorit kaum nachgewiesen werden, so daß ein Verlust durch Reduktion zu vernachlässigen ist.

Dieser Versuch lehrt also, daß thatsächlich die Chloratbildung im wesentlichen nicht durch anodische Oxydation erfolgt, sondern aus dem Hypochloritsauerstoff hervorgeht. Da ein derartiger Übergang auf rein chemischem Wege stets durch Oxydation mittels unterchloriger Säure erfolgt, so muß auch hier diese entstanden sein, und das kann nur der Fall sein durch Entladung von ClO -Ionen.

Es sei hier auf die fundamentale Bedeutung dieses Versuches für die Untersuchungen über die elektrolytische Chloratbildung besonders aufmerksam gemacht, indem er in Übereinstimmung mit dem beobachteten Auftreten von festem Chlorhydrat an gekühlter Anode uns nicht im Zweifel darüber läßt, daß wir es dicht an der Anode mit einer sauren Lösung zu thun haben.

Sehr interessant ist es, daß in geringem Umfange auch eine Vermehrung des aktiven Sauerstoffes durch direkte anodische Oxydation stattfindet. Auf diese soll später eingegangen werden.

Der eben erwähnte Versuch weist noch weiter ganz unzweideutig darauf hin, daß ClO -Ionen leichter entladbar sind als Cl -Ionen.

Da nämlich bei demselben eine Reaktion im Sinne der Gleichung $\text{NaClO} + 2\text{HClO} = \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$ vor sich geht, so sind stets ClO - und Cl -Ionen gleichzeitig in Lösung und es müßte Chlor entweichen, wenn es neben ClO entladen würde. Dies scheint jedoch erst stattzufinden, wenn die Konzentration der Cl -Ionen eine bestimmte Höhe erreicht und die ClO -Ionen entsprechend abgenommen haben. Denn Chlorgeruch trat erst nach ca. 50 Minuten auf, so daß der Versuch unterbrochen werden mußte.

Wenn man in Erwägung zieht, daß für 3 Atome verschwundenen Hypochloritsauerstoffes 2 Mol. Salzsäure entstehen, so kann man sich aus den obigen Versuchsdaten das Konzentrationsverhältnis von Hypochlorit zu Chlorid in der Lösung in dem Zeitpunkte, bei welchem die Chlorentwicklung eintritt, zu ungefähr $\frac{49}{56}$ berechnen.

Freilich kann die Entstehung von freiem Chlor auch darauf zurückgeführt werden, daß wie stets, wenn wenig Hypochlorit zugegen ist, die Salzsäure mit der unterchlorigen Säure im Sinne der Gleichung $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ reagiert.

Diese Ergebnisse stützen gleichzeitig die von FOGH und OERTEL gemachte Annahme, die Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen entstamme dem Hypochlorit.

Damit finden denn auch die in Figg. 1 u. 2 gezeichneten Kurven ihre vollständige Deutung. Die Kurve für Sauerstoffentwicklung steigt so lange an, wie diejenige für Hypochlorit, und wenn dessen Konzentration konstant geworden, ist es auch der prozentische Betrag der Sauerstoffentwicklung. Es besteht also zwischen dem Auftreten von Hypochlorit und der Sauerstoffentwicklung vollständige Parallelität ganz ebenso, wie es hinsichtlich der Reduktion ist und sein muß, da an Platinkathoden das Hypochlorit allein von allen Stoffen in der Lösung reduzierbar ist. Daß die Sauerstoffentwicklung in der Wärme einen verhältnismäßig hohen Wert besitzt gegenüber der stark verminderten Hypochloritkonzentration, kann seinen Grund einmal darin haben, daß für sie die Hypochloritkonzentration an der Anode maßgebend ist, welche von der der Gesamtlösung um so mehr verschieden erscheint, je schneller der Übergang von Hypochlorit in Chlorat erfolgt. Dann aber entweicht, wie weiter unten noch näher zu erörtern sein wird, in der Wärme der Sauerstoff, der in der Kälte zur direkten Oxydation verwendet wird.

Aus der Erkenntnis heraus, daß die Entwicklung von Sauerstoff dem Hypochlorit entstammt, erwächst unmittelbar die Folgerung, daß die Sauerstoffentwicklung wachsen muß, wenn man unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Reduktion, durch die der Anhäufung von Hypochlorit im Elektrolyten Abbruch gethan wird, vermindert, da dann die Konzentration des Hypochlorits und damit auch der Anteil der ClO^- -Ionenentladung an den anodischen Vorgängen steigt.

Ein solches Mittel, die Reduktion beinahe zu beseitigen, bietet sich dar, wie ich das gezeigt habe, wenn man dem Elektrolyten ein wenig Chromat zusetzt.¹

Wie man aus den folgenden Versuchen ersieht, erreicht dann in der That die Sauerstoffentwicklung das doppelte der früher bei Versuch 1 und 2 beobachteten Werte.

¹ Zeitschr. Elektrochem. 5, Nr. 41.

Versuch 5.¹

Temperatur 8—12° C.

Die Flüssigkeit (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm + 0.9 K₂CrO₄.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.9—5.4 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g in 500 ccm
1/4	89.1	4.7	6.2	—
1/2	96.0	1.6	2.4	0.53
1	94.7	1.3	4.0	1.07
1 1/2	—	0.9	—	1.5
2	91.3	0.7	8.0	2.18
4	68.0	0.1	32.0	2.94
6	65.3	1.6	33.1	2.94

Im Voltameter niedergeschlagen 31.11 g Cu = 7.851 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.0423 g = 76.9 % Stromausbeute.

Versuch 6.

Temperatur 42—50° C.

Die Flüssigkeit (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm. + 0.9 g K₂CrO₄.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.1—4.7 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g in 500 ccm
1	83.5	3.8	12.7	0.89
2	77.6	2.4	20.0	1.54
3	69.5	0.8	29.7	1.68
4	71.6	2.1	26.3	—
5	70.5	1.1	28.4	—
6	—	0.8	—	1.86

Im Voltameter niedergeschlagen 34.45 g Cu = 8.694 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.4451 g = 74.1 % Stromausbeute.

Wenn es also im allgemeinen für die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat günstig erscheint, daß an der Anode viel ClO-Ionen entladen werden, so thun diese Versuche dar, daß auch hier

¹ Apparat wie bei Versuch 2.

eine Grenze besteht. Bei der verhältnismäßig leichten Entladbarkeit der ClO^- -Ionen wird bei einer immer höher steigenden Hypochloritkonzentration die Entladung von Cl^- -Ionen immer mehr in den Hintergrund treten.

Ganz dieselben Betrachtungen lassen sich anstellen bei einer Erhöhung der kathodischen Stromdichte. Auch hier wird die Reduktion vermindert und es muß — gleiche anodische Stromdichte vorausgesetzt — die Sauerstoffentwicklung dementsprechend wachsen. Diese Verhältnisse finden sich bereits im theoretischen Teil an der Hand der OETTEL'schen Versuche abgehandelt.

Es hat sich somit gezeigt, daß die mitgeteilten Thatsachen der Annahme einer sekundären Chloratbildung in neutraler Lösung in jeder Hinsicht gerecht werden.

Freilich lehrt auch Versuch 4, daß neben der rein chemischen Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat noch ein zweiter Vorgang sich abspielt, der, wie Versuche in alkalischen Lösungen zeigen werden, fast nur unterhalb 50°C . stattfindet und der hier als direkte Oxydation bezeichnet werden soll. Durch diese wurden 33% des der durchgegangenen Strommenge entsprechenden Sauerstoffes als Chloratsauerstoff erhalten. Da jedoch bei der Elektrolyse von Chloridlösungen das Hypochlorit keinesfalls in dem Umfange an der Elektrolyse teilnimmt wie bei diesem Versuche, so muß man annehmen, daß dort die direkte Oxydation nur eine untergeordnete Rolle spielen wird.

Es scheinen somit nach eingehender Betrachtung der Resultate anderer, sowie an der Hand eigenen Versuchsmaterials die Verhältnisse bei der elektrolytischen Bildung von Hypochloriten und Chloraten in neutralen Lösungen geklärt zu sein.

Die Ergebnisse seien im folgenden nochmals kurz zusammengestellt.

1. Chlor wird an der Anode entladen und bildet mit dem von der Kathode kommenden Alkalihydrat Hypochlorit.
2. Das Hypochlorit nimmt bei einer bestimmten, bereits sehr niedrigen Konzentration an den Entladungsvorgängen teil.
3. Dabei entsteht unterchlorige Säure, die ihrerseits Hypochlorit und Alkalichlorid zu Chlorat oxydiert.
4. Nebenher wird in geringem Umfange Hypochlorit in der Kälte durch den an der Anode auftretenden Sauerstoff zu Chlorat oxydiert.

Im Anschluß an diesen Befund wurde schließlich noch zur

Ergänzung der bereits vorhandenen Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur und Stromdichte auf den Verlauf der Alkalichloridelektrolyse noch derjenige der Chloridkonzentration untersucht.

Die Theorie läßt hier voraussagen, daß bei gleicher Stromdichte mit abnehmender Chloridkonzentration die Entladung von ClO^- -Ionen gefördert, mehr HClO an der Anode gebildet, also die Chloratbildung begünstigt wird. Die diese Vorgänge begleitende erhöhte Sauerstoffentwicklung wird aber bei niedrigerer Temperatur nicht sehr bemerkbar werden, da dann einer verstärkten Teilnahme des Hypochlorits an der Elektrolyse eine Erhöhung der direkten Oxydation und damit ein entsprechender Sauerstoffverbrauch folgen wird. Bei erhöhter Temperatur jedoch, wo eine solche direkte Oxy-

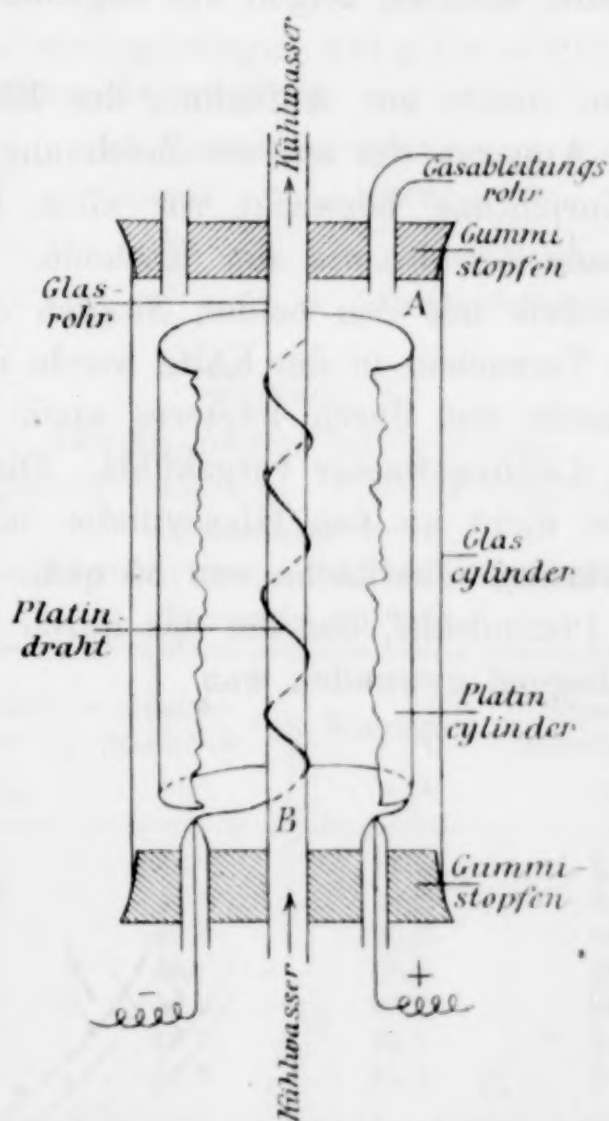


Fig. 5.

dation in den Hintergrund tritt, wird die einer vermehrten Entladung von ClO^- -Ionen entsprechende Erhöhung der Sauerstoffentwicklung bemerkbar werden. In jedem Falle aber muß sich ein

Zurückgehen des Hypochlorits und eine Vermehrung des Chlorats ergeben. Freilich wird, zumal in der Hitze, eine verminderte Chloridkonzentration auch eine Verminderung der oxydierbaren Stoffe bedeuten und dadurch die Hypochloritmenge weniger abnehmen. Da endlich bei einer relativ hohen Chloridkonzentration infolge der verhältnismäßig starken Chlorentladung die Hypochloritkonzentration an der Anode stärker steigt, die Chloridkonzentration schneller sich vermindert als bei anfänglich niedrigerer Chloridkonzentration, so wird die unmittelbar die Anode bespülende Lösung in ihrer Zusammensetzung in beiden Fällen weniger verschieden sein, als die ursprüngliche Konzentration der Lösung vermuten läßt, wenn man allein die vorangehenden Erwägungen berücksichtigt. So ist ein starker Einfluß der Konzentrationsänderung überhaupt kaum zu erwarten. Wie weit ein solcher eintritt, zeigen die folgenden Versuche.

Bei denselben diente zur Aufnahme des Elektrolyten der in Fig. 5 gezeichnete Apparat, der aus der Zeichnung verständlich sein dürfte. Seine Einrichtung bezweckt vor allen Dingen eine gute Kühlung der Anode sowohl wie der Kathode. Der Glaszylinder faßte nach Verschluss mit den beiden Stopfen ca. 120—130 ccm Lösung. Bei den Versuchen in der Kälte wurde der ganze Apparat in Eiswasser getaucht und durch letzteres auch das durch *B* beständig fließende Leitungswasser vorgekühlt. Die Platinanode war als Cylindermantel dicht an den Glaszylinder angelegt und hatte eine einseitig wirksame Oberfläche von 50 qcm. Die Kathode bestand aus einem Platindraht, der um das durch die Mitte gehende Kühlrohr dichtanliegend gewunden war.

Versuch 7.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 30 g NaCl.

 $D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.

Spannung 3.35—3.4 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1½	54.6	19.1	26.3
2	53.9	19.7	26.4
3	54.3	19.8	25.9
5	55.2	18.9	25.9
6	52.2	20.9	26.9
7	52.6	20.6	26.8
8	54.5	20.5	25.0

Im Voltameter niedergeschlagen 9.21 g Cu = 2.324 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.0985 g.

Chlorat = 1.1677 g.

Sa. = 1.2662 g Gesamtsauerstoff

= 54.8 % Stromausbeute.

Versuch 8.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

 $D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.

Spannung 4.0 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1	58.7	15.8	25.5
2	47.5	21.2	31.3
3	49.1	20.0	30.9
5	49.1	20.3	30.6
6	49.3	20.3	30.4
7	48.1	22.7	29.2
8	47.3	23.2	29.5

Im Voltameter niedergeschlagen 10.18 g Cu = 2.57 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.112 g.

Chlorat = 1.0642 g.

Sa. = 1.1762 g Gesamtsauerstoff.

= 45.8 % Stromausbeute.

Versuch 9.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.
 $D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.
 Temperatur 8—12° C.
 Die Lösung (100 ccm) enthielt 30 g NaCl.
 Spannung 3.9—4.1 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1	70.3	14.9	14.8
3	55.0	22.2	22.8
4	52.3	23.2	24.5
5	52.0	23.5	24.5
6	51.7	23.3	25.0
7	50.8	23.1	26.1
8	50.9	22.9	26.2

Im Voltameter niedergeschlagen 9.1 g Cu = 2.295 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.3206 g.
 Chlorat = 0.7818 g.

Sa. = 1.1024 g Gesamtsauerstoff.
 = 48 % Stromausbeute.

Versuch 10.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.
 $D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.
 Temperatur 8—12° C.
 Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.
 Spannung 4.8—5 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1	65.0	17.0	18.0
2	55.6	22.9	21.5
3	48.1	25.7	26.2
5	48.6	25.5	25.9
6	47.8	25.7	26.5
7	49.9	24.9	25.2
8	49.5	24.9	25.6

Im Voltameter niedergeschlagen 9.59 g Cu = 2.42 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.265 g.
 Chlorat = 0.974 g.

Sa. = 1.239 g Gesamtsauerstoff.
 = 51.2 % Stromausbeute.

Versuch 11.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

$D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 28 g NaCl.

Spannung 5.8—6.0 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	74.8	10.0	15.2	0.147
20	63.8	13.4	22.8	0.235
30	57.9	15.5	26.6	0.209
45	57.2	16.6	26.2	0.202
60	57.5	16.6	25.9	0.197
90	58.0	16.4	25.6	0.196
120	57.9	16.4	26.5	0.189

Im Voltameter niedergeschlagen 9.72 g Cu = 2.453 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.180 g.

Chlorat = 1.2459 g.

Sa. = 1.4259 g Gesamtsauerstoff.

= 58.1 % Stromausbeute.

Versuch 12.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

$D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.

Spannung 7.6 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	64.3	11.9	23.8	0.120
20	59.0	16.5	24.5	0.175
30	56.8	18.0	26.2	0.199
45	53.0	19.4	27.6	0.204
60	53.0	18.6	28.4	0.200
90	50.3	19.5	30.2	0.193
120	50.3	18.5	31.2	0.183

Im Voltameter niedergeschlagen 10.23 g Cu = 2.582 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.1791 g.

Chlorat = 1.1340 g.

Sa. = 1.3131 g Gesamtsauerstoff.

= 50.9 % Stromausbeute.

Versuch 13.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.
 $D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.
 Temperatur 8—16° C.
 Die Lösung (100 ccm) enthielt 28 g NaCl.
 Spannung 7.3 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	—	7.6	—	0.164
20	73.2	11.5	15.3	0.301
30	72.7	12.0	15.3	0.381
45	65.1	14.3	20.6	0.471
60	55.6	17.0	27.4	0.504
90	54.2	17.3	28.5	0.499
120	48.9	19.0	32.1	0.490

Im Voltameter niedergeschlagen 9.85 g Cu = 2.486 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.4837 g.
 Chlorat = 0.9943 g.

Sa. = 1.4780 g Gesamtsauerstoff.
 = 59.5 % Stromausbeute.

Versuch 14.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.
 $D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.
 Temperatur 8—16° C.
 Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.
 Spannung 10.2 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	76.9	10.9	13.3	0.154
20	62.9	15.0	22.1	0.238
30	—	—	—	0.288
45	55.7	19.5	24.8	0.329
60	52.9	20.5	26.6	0.335
90	51.5	20.6	27.9	0.347
120	52.4	19.5	28.1	0.334

Im Voltameter niedergeschlagen 10.05 g Cu = 2.536 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.3330 g.
 Chlorat = 1.0021 g.

Sa. = 1.3351 g Gesamtsauerstoff.
 = 52.7 % Stromausbeute.

B. Chloratbildung in schwach saurer Lösung.

Es ist schon betont worden, daß die für die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen beobachteten Erscheinungen eine Erklärung auch finden könnten durch die HABER'sche Annahme einer hydrolytischen Spaltung des Hypochlorits. Das ist aber nicht mehr der Fall bei den für angesäuerte Lösungen beobachteten Verhältnissen.

Wie schon FÖRSTER hervorgehoben hat, läßt sich die Tatsache, daß ein freie Kohlensäure und Natriumbikarbonat enthaltender Elektrolyt für die Chloratbildung günstiger als ein neutraler ist, mit der Annahme einer besonders hohen Hydroxylkonzentration nicht recht deuten; wohl aber mit Hilfe der Vorstellung, daß dadurch nicht nur unmittelbar an der Anode, sondern auch in größerer Entfernung von derselben unterchlorige Säure entstehen und Chlorat bilden kann.

Da über das auf diesen Vorgängen beruhende Verfahren der Elektrizitätsgesellschaft, vorm. SCHUCKERT & Co.¹ bisher keinerlei nähere Angaben vorliegen, wurde es in der oben erwähnten Weise eingehender untersucht, zum Zwecke, die Richtigkeit der Theorie zu prüfen.

Während der Elektrolyse wurde beständig ein langsamer Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet, der 2 Minuten vor einer jeden Gasentnahme abgestellt wurde. Die Kohlensäure wurde in der Kalipipette absorbiert. Bei der Berechnung der Resultate ist zu beachten, daß für ein entladenes CO_3 1 Volumen CO_2 und ein halbes Volumen O entsteht. Die gasanalytischen Zahlen können nur ein ungefähres Bild von dem Verlauf der Elektrolyse geben, da man nicht ganz sicher ist, inwiefern die analysierten Gase auch genau dieselbe Zusammensetzung haben wie die im Zeitpunkte des Versuches bei der elektrolytischen Zersetzung gebildeten. Es stimmen deshalb auch die gasanalytisch ermittelten Stromausbeuten mit den durch das Kupfervoltameter bestimmten nicht gut überein. Immerhin aber sind die gasanalytisch gefundenen Werte, da sie stets in derselben Weise ermittelt wurden, unter sich vergleichbar.

¹ D.R.P. 83536. 89844.

Versuch 15.¹

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 28 g NaCl in 100 ccm + 4.2 g NaHCO₃ = 1/10-n. $D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.5—4.6 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	—	13.4	—	0.27	0.07
1/2	71.6	20.8	7.6	—	—
3/4	70.3	25.2	4.5	0.76	0.08
1	67.8	26.5	5.7	0.93	0.20
1 1/2	57.0	32.0	11.0	1.22	0.38
2	51.5	32.9	15.7	1.47	0.4
2 1/2	—	—	—	1.47	0.9
3	43.5	40.4	16.1	1.33	1.38
4	58.7	31.0	10.3	1.28	2.14
5	51.9	34.7	14.2	1.42	3.21
7	49.7	34.9	15.3	1.30	4.71
8	50.5	34.1	15.4	—	—

Im Voltameter niedergeschlagen 46.0 g Cu = 11.6 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.37 g = 54.9 % Stromausbeute.

Versuch 16.

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 28 g NaCl in 100 ccm + 12.5 g NaHCO₃ = 3/10-n. $D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	81.7	11.3	6.9	0.25	0.05
1/2	75.9	16.3	7.8	0.50	0.07
3/4	69.7	21.1	9.2	0.62	0.29
1	—	23.5	—	0.77	0.36
1 1/2	58.4	27.1	14.5	0.97	0.61
2	53.9	29.8	16.3	1.16	0.72
3	48.2	35.3	16.5	1.33	1.52
4	45.0	39.1	15.9	1.25	2.21

Im Voltameter niedergeschlagen 25.0 g Cu = 6.3 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 3.56 g = 56.5 % Stromausbeute.

¹ Apparat wie bei Versuch 1.

Versuch 17.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 28 g NaCl in 100 ccm + 12.5 g NaHCO₃ = $\frac{3}{10}$ -n.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 3.8 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{12}$	—	—	—	0.00	0.08
$\frac{1}{4}$	—	—	—	0.06	0.18
$\frac{1}{2}$	57.4	20.7	21.9	0.14	—
$\frac{3}{4}$	54.2	21.5	24.3	0.19	0.46
1	54.4	21.9	23.7	0.23	0.68
$1\frac{1}{2}$	53.4	22.3	24.3	0.23	1.06
2	52.0	23.0	25.0	0.23	2.05
$3\frac{1}{2}$	49.2	23.8	27.0	0.23	3.02
$4\frac{1}{2}$	51.0	23.2	25.8	0.24	3.41
20	50.9	21.2	27.9	—	—
21	51.4	20.8	27.8	0.22	—
22	51.8	19.7	28.5	—	15.20

Im Voltameter niedergeschlagen 115.5 g Cu = 29.1 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 15.11 g = 51.9 % Stromausbeute.

28.7 %ige NaCl-Lösung $\frac{1}{10}$ -norm. NaHCO₃. 8–12° C.

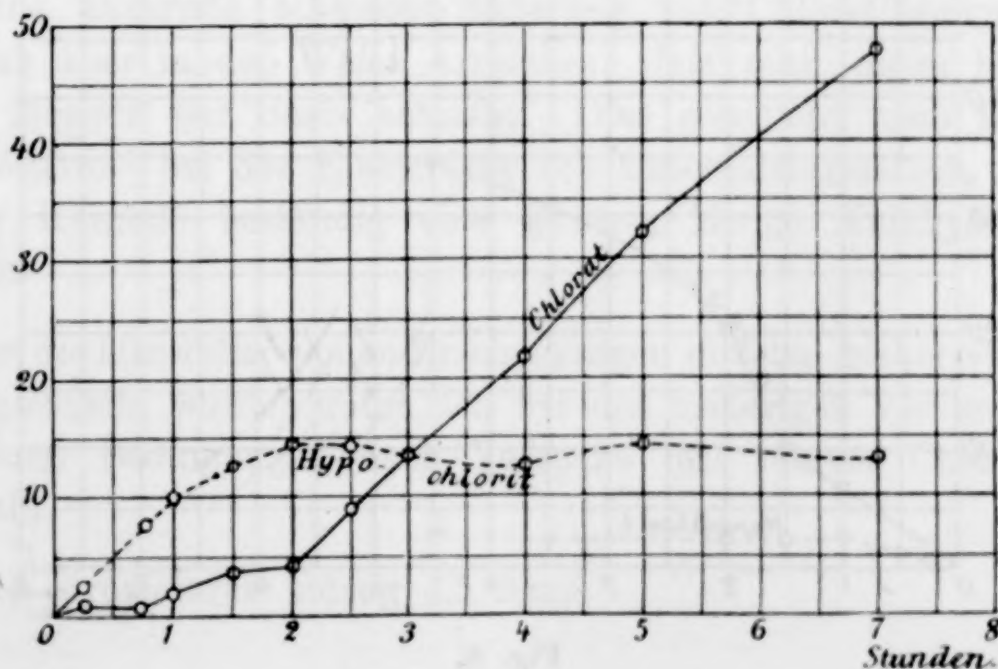


Fig. 6.

28.7 ‰ige NaCl-Lösung $\frac{3}{10}$ -norm. NaHCO_3 . 8–12° C.

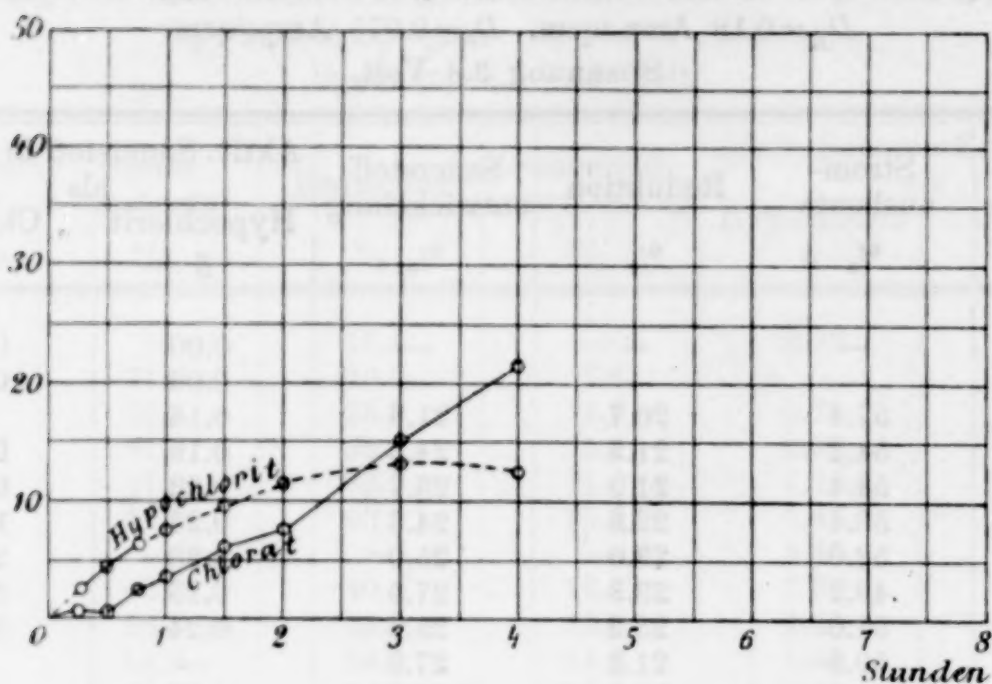


Fig. 7.

31.4 ‰ige NaCl-Lösung $\frac{3}{10}$ -norm. NaHCO_3 . 50° C.

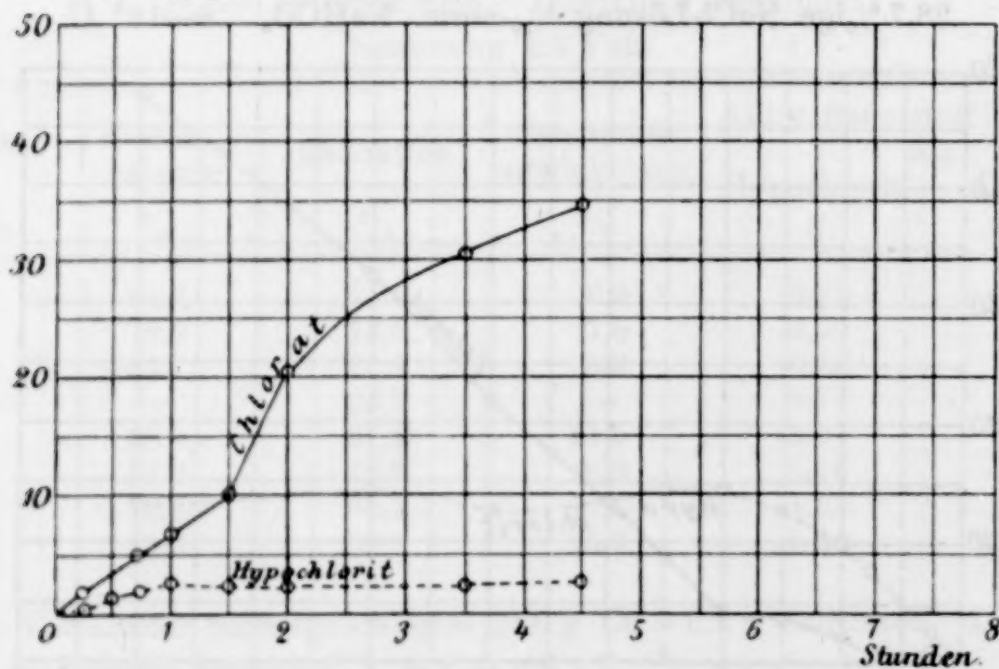


Fig. 8.

Vergleicht man hier die in ein Koordinatensystem eingetragenen Resultate mit den in neutralen Lösungen gefundenen, so beobachtet man in Übereinstimmung mit der Theorie ein bei weitem früheres Überschneiden der Hypochlorit- und Chloratkurven, was gleichbedeutend ist mit einer beschleunigteren Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat. Bei 50° C. liegt der Schnittpunkt so früh, daß er der Beobachtung entgeht. Die Mengen Hypochlorit, die sich während der Elektrolyse bei 8—12° C. gebildet haben, sind dementsprechend, wie zu erwarten stand, auch nur halb so groß wie in neutralen Lösungen. Ein vermehrter Zusatz von Bikarbonat ändert bei 8—12° wenig an dem Gesamtbilde; er vermindert ein wenig die Reduktion und steigert die Sauerstoffentwicklung an der Anode, indem an Stelle der verschiedenen Hypochlorit-Ionen diejenigen der Kohlensäure reichlicher treten.

Daß übrigens die Wirkung der Kohlensäure thatsächlich die angegebene ist, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man in eine neutrale Hypochloritlösung Kohlensäure einleitet. In kürzester Zeit ist fast sämtliches Hypochlorit in Chlorat übergeführt.

Es besteht die Möglichkeit, dem Elektrolyten auch dadurch eine ganz schwache Säuerung zu erteilen, daß man ihm eine mäßig dissoziierte Säure nebst ihrem Alkalisalz zusetzt. Hier würde es sich zumal um organische Säuren handeln. Solche werden jedoch, einschliesslich der Essigsäure, von dem Hypochlorit zu Kohlensäure oxydiert und die Lösung wird dadurch mit der Zeit neutral werden.

Eine dauernde schwache Säuerung von Chloridlösungen läßt sich nun aber in der Weise erreichen, daß man ihnen beständig kleine Mengen der Basis entzieht. Dies geschieht nach BISCHOFF und FÖRSTER¹ bei der Elektrolyse von Chlorcalciumsalzen, wo sich an der Kathode beständig eine gewisse Menge Kalkhydrat ausscheidet.

Um die hier auftretenden Erscheinungen mit den bisher studierten zu vergleichen, wurden unter den bei den bisherigen Versuchen eingehaltenen Bedingungen auch Versuche mit reinem Chlorcalcium angestellt.

Die Stromstärke betrug 4.5 Amp.

¹ Zeitschr. Elektrochem. 4, Heft 20.

Versuch 18.¹

Temperatur 8–12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g CaCl_2 (wasserfrei) auf 100 ccm. $D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung zu Beginn 4.8 Volt, dann allmählich ansteigend zu 5.7 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	—	—	—	0.52	0.00
$\frac{1}{2}$	—	—	—	0.80	0.00
$\frac{3}{4}$	—	—	—	1.06	0.00
1	91.5	3.2	6.3	—	—
$1\frac{1}{4}$	—	—	—	1.52	0.25
$1\frac{1}{2}$	—	—	—	1.72	0.46
$1\frac{3}{4}$	—	—	—	1.93	0.76
2	84.9	5.5	9.6	—	—
$2\frac{1}{4}$	—	—	—	2.20	0.93
$2\frac{3}{4}$	—	—	—	2.22	—
3	85.9	3.8	10.3	2.43	1.79
4	85.2	3.5	11.3	2.57	3.25
5	85.5	4.3	10.2	2.13	4.65

Zu Beginn der Elektrolyse entwich Chlor.

Im Voltameter niedergeschlagen 27.0 g Cu = 6.82 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.15 g = 84.2 % Stromausbeute.

Versuch 19.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g CaCl_2 (wasserfrei) auf 100 ccm. $D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung zu Beginn 4.5 Volt, dann während der Elektrolyse schwankend zwischen 5 und 6 Volt.

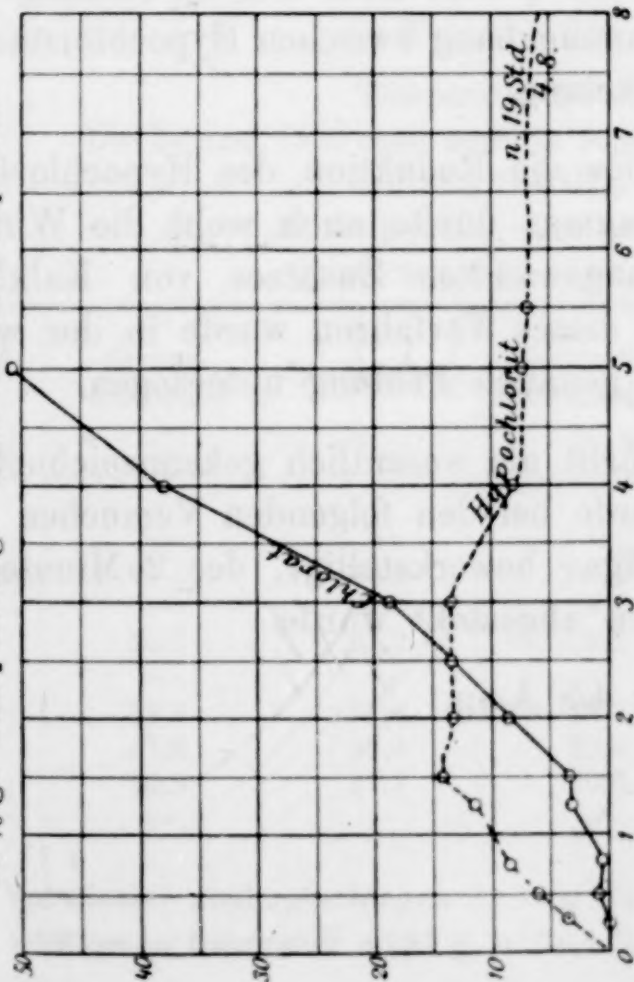
Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	87.6	7.9	4.5	0.38	0.02
$\frac{1}{2}$	—	—	—	0.59	0.09
$\frac{3}{4}$	—	—	—	0.83	0.05
1	80.2	10.6	9.2	—	—
$1\frac{1}{4}$	—	—	—	1.15	0.33
$1\frac{1}{2}$	—	—	—	1.42	0.33
2	71.7	11.5	16.8	1.36	0.89
$2\frac{1}{2}$	—	—	—	1.37	—
3	74.3	8.7	17.0	1.34	1.87
4	82.6	6.5	10.9	0.89	—
5	87.5	4.4	8.2	0.79	4.21
$5\frac{1}{2}$	—	—	—	0.72	—
$5\frac{3}{4}$	94.1	0.5	5.4	0.48	—

Im Voltameter niedergeschlagen 109.5 g Cu = 27.6 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt 24.09 g wirksamen Sauerstoff = 87.3 % Stromausbeute.

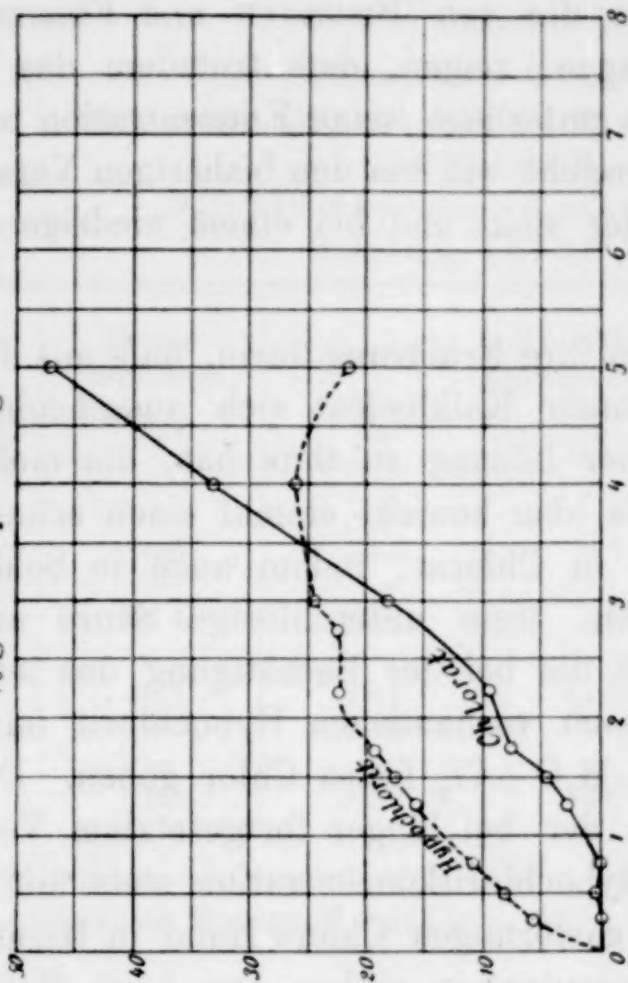
Bereits nach 5 Stunden entweicht in geringer Menge Chlor. Deshalb erscheint die bei der Gasanalyse gefundene Zahl für die Stromausbeute ein wenig zu hoch, die bei der Titration gefundene zu niedrig.

¹ Apparat wie bei Versuch 1.

30%ige CaCl_2 -Lösung. Gewöhnliche Temperatur.



30%ige CaCl_2 -Lösung. 50° C.



Dazu gehörige Reduktion und Sauerstoffentwicklung.

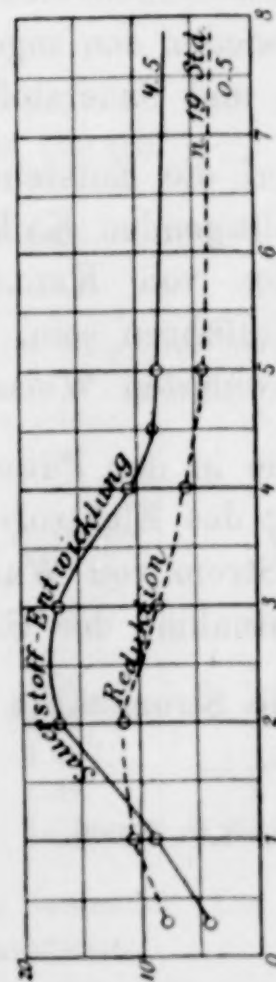


Fig. 10.

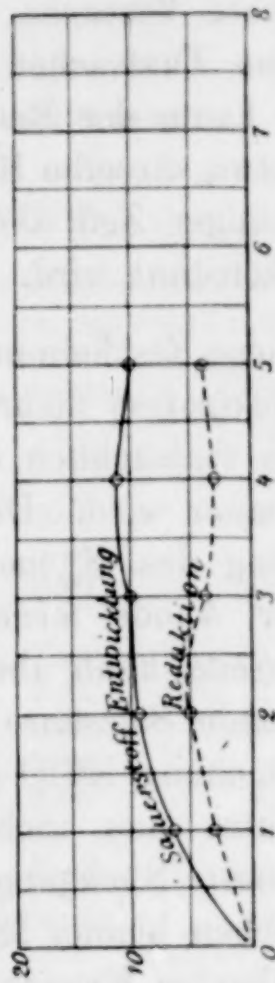


Fig. 9.

Diese Versuche, welche die von BISCHOFF und FÖRSTER gefundenen Thatsachen bestätigen, zeigen, daß trotzdem das Hypochlorit kaum der Reduktion unterliegt, seine Konzentration anfangs zwar etwa dieselbe Höhe erreicht wie bei den bisherigen Versuchen, nach einiger Zeit aber wieder sinkt und bei einem niedrigeren Betrage konstant wird.

Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß mit dauernder Elektrolyse mehr und mehr Kalkhydrat sich ausscheidet und man es thatsächlich mit einer Lösung zu thun hat, die mehr und mehr sauer wird. Die Säure aber bewirkt einmal einen schnelleren Übergang des Hypochlorits in Chlorat, indem auch in Schichten, die der Anode ferner liegen, freie unterchlorige Säure auftritt; andererseits kann aber auch die bei der Bethätigung des letzteren auftretende Salzsäure mit noch vorhandenen Hypochlorit im Sinne der Gleichung $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ freies Chlor geben. Deshalb beobachtet man auch, daß der bei länger fortgesetztem Versuche beobachtete Rückgang der Hypochloritkonzentration stets mit einem Entweichen kleiner Mengen gasförmigen Chlors Hand in Hand geht. Mit fallender Hypochloritkonzentration sinken nun auch Reduktion und Sauerstoffentwicklung, und gerade diese Kurven bestätigen aufs beste wieder den engen Zusammenhang zwischen Hypochloritkonzentration und Sauerstoffentwicklung.

Auf die Entstehung eines die Reduktion des Hypochlorits beeinträchtigenden Kalkdiaphragmas dürfte auch wohl die Wirksamkeit des von KELLNER¹ angewandten Zusatzes von Kalkhydrat zurückzuführen sein. Auch dieses Verfahren wurde in der wiederholt erwähnten Weise einer genauen Prüfung unterzogen.

Die in der Patentvorschrift als wesentlich gekennzeichnete Bewegung des Elektrolyten wurde bei den folgenden Versuchen durch einen Strom von Wasserstoffgas bewerkstelligt, der 2 Minuten vor der Entnahme der Gasproben abgestellt wurde.

Die Stromstärke betrug 4.5 Amp.

¹ D.R.P. 90060.

Versuch 20.¹

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm

+ 2 % Ca(OH)₂.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.5—5.3 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	—	—	—	0.26	0.00
1/2	76.5	20.8	2.7	—	—
3/4	—	—	—	0.63	0.00
1	67.4	27.7	4.9	—	—
1 1/4	—	—	—	1.24	0.08
3 1/2	46.4	43.1	11.5	2.45	0.79
4 1/2	—	40.8	—	2.52	1.30
5 1/4	—	—	—	2.54	—
7 1/2	42.3	40.8	17.0	2.65	2.97

Im Voltameter niedergeschlagen 42.15 g Cu = 10.64 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 5.542 g = 52 % Stromausbeute.

Versuch 21.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm

+ 2 % Ca(OH)₂.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 3.75—4.25 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	—	—	—	0.18	0.00
1/2	67.1	26.5	6.4	—	—
3/4	—	—	—	0.39	0.31
1	59.7	31.2	9.1	—	—
1 1/2	—	—	—	1.06	0.33
2	53.7	31.6	14.7	1.27	0.48
4	47.8	29.4	22.8	1.45	1.52
5	50.6	29.1	20.3	1.54	2.32
5 3/4	—	—	—	1.54	2.74

Im Voltameter niedergeschlagen 31.47 g Cu = 7.94 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 4.297 g = 54.1 % Stromausbeute.

¹ Apparat wie bei Versuch 1.

In der That hat man hier die gesteigerte Ausbeute dem Kalk zu verdanken, nicht aber wie KELLNER angiebt, wegen der Fähigkeit desselben, dem Elektrolyten eine geringe Alkalität zu erteilen, sondern in erster Linie deshalb, weil er sich an der Kathode abscheidet und dort vor Reduktion schützt. Wenn thatsächlich die durch den Kalkzusatz bedingte geringe Alkalität einen merkbaren Einfluss auf die Verhältnisse gegenüber neutralen Chloridlösungen ausübte, dann könnte, wie die später folgenden Versuche in alkalischen Lösungen darthun werden, die Hypochloritkonzentration in Versuch 21 nicht gröfser sein, als sie bei Versuch 2 beobachtet wurde.

Soll man überhaupt nach der Vorschrift des KELLNER'schen Patentes zu einigermaßen annehmbaren Resultaten gelangen, dann wird es nötig sein, in gewissen Zeitabständen frischen Kalk zuzusetzen. Denn der Kalk, der sich an der Kathode absetzt, bröckelt ab und befindet sich in einer so schwer löslichen Form, dafs auch ein fleissiges Umrühren wenig oder nichts zu seiner Lösung beiträgt.

Für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht ist nun ferner beweisend nicht nur der Wert der Sauerstoffentwicklung, der immer ansteigt, wenn man die Reduktion vermindert — er liesse sich auch durch die geringe Alkalität erklären —, sondern vor allen Dingen der Umstand, dafs man zu demselben Ziele gelangt, ja dafs man weit bessere Ausbeuten erreicht, wenn man dem Elektrolyten anstatt Calciumhydrat Calciumchlorid zusetzt. Dieses wirkt besonders dadurch der Chloratbildung günstig, dafs es als leicht lösliches Salz gestattet, die Konzentration der Calciumionen in der Lösung so zu vermehren, dafs sie reichlicher als bei Zusatz des schwer löslichen Kalkhydrats an den kathodischen Entladungsvorgängen teilnehmen und dadurch die Abscheidung des Kalkdiaphragmas erleichtern.

Allerdings würde auch hier durch den in unlöslicher Form ausfallenden Kalk der Elektrolyt allmählich an Calciumionen verarmen, während gleichzeitig an der Anode freies Chlor auftritt,¹ aber dem läfst sich leicht durch einen Kunstgriff, den schon FOGH² anwendete, abhelfen, indem man den Elektroden eine horizontale Lage giebt und zwar so, dafs sich die Anode unter der Kathode auf dem Boden der Zersetzungszelle befindet. Der von der Kathode

¹ Vergl. OETTEL, *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 1.

² Inaugural-Dissertation, Jena 1889 (Druck von B. G. TEUBNER, Dresden).

abbröckelnde Kalk fällt dann auf die Anode und verhindert so, indem er selbst sich wieder löst, einen zu starken Überschuss an freiem Chlor.

Durch Umrühren beugt man hier zweckmäfsig einer übermäfsigen Anhäufung von Hypochlorit an der Anode vor.

Wie hoch man in der angedeuteten Weise die Ausbeute treiben kann, soll der folgende Versuch zeigen.

Es diene zu demselben der in Fig. 11 gezeichnete Apparat, der ohne weiteres verständlich sein dürfte.

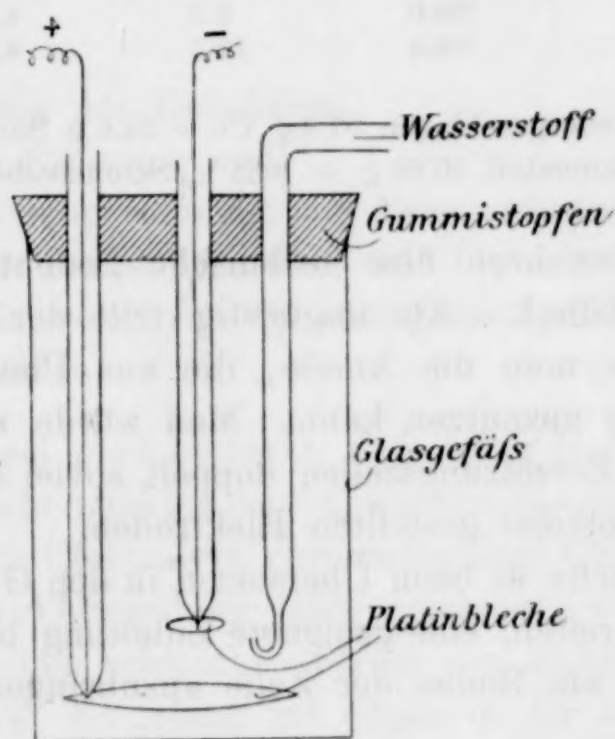


Fig. 11.

In der Figur ist eine zur Gasentnahme in den Stopfen eingesetzte Röhre nicht gezeichnet. Die Zelle faßte ca. 550 ccm Flüssigkeit. Die Anode bestand aus einem muldenförmigen Platinblech mit ca. 30 qcm einseitig wirksamer Oberfläche, die Kathode aus einem runden Platinblech, mit ca. 7 qcm einseitiger Oberfläche. Beide Elektroden waren horizontal und parallel zu einander in 2 cm Entfernung angebracht.

Die Durchmischung der Flüssigkeit geschah durch einen langsamen Wasserstoffstrom.

Versuch 22.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm + 5 g CaCl₂ + 6 aq.

$D_K = 0.64$ Amp./qcm. $D_a = 0.15$ Amp./qcm.

Spannung 5.5—6.0 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
$\frac{1}{4}$	89.9	8.7	1.4
1	78.5	13.8	8.7
$1\frac{1}{2}$	78.1	13.8	8.1
3	80.3	12.8	6.9
18	86.0	9.3	4.7
20	84.4	11.1	4.5

Im Voltameter niedergeschlagen 97.6 g Cu = 24.6 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 20.88 g = 84.8 % Stromausbeute.

Ob diesem Verfahren eine technische Bedeutung beizumessen ist, ist sehr zweifelhaft. Als ungünstig tritt der Umstand in den Vordergrund, daß man die Anode, die aus Platin gefertigt sein muß, nur einseitig ausnutzen kann. Man würde also auf eine bestimmte Zahl von Zersetzungszellen doppelt soviel Platin verwenden müssen, wie bei vertikal gestellten Elektroden.

Außerdem dürfte es beim Übersetzen in den Großbetrieb einige Schwierigkeiten bereiten, eine geeignete Zuleitung bez. eine passende Isolierung für die am Boden der Zelle anzubringende Elektrode zu finden.

Man kann aber den Vorteil, den ein Chlorcalciumzusatz bietet, noch einfacher dadurch sich zu Nutze machen, daß man ohne Vergrößerung der Elektroden und ohne die Stromstärke zu verändern, ein möglichst großes Lösungsvolumen anwendet. Bewegt man dabei den Elektrolyten fleißig, so wird der Sättigungspunkt der Flüssigkeit für Chlor einerseits später erreicht und andererseits findet das in schwer löslicher Form abgeschiedene Kalkhydrat doch Gelegenheit, sich wieder zu lösen, da es auf größerem Raum mit Chlor und unterchloriger Säure zusammentreffen kann.

3 Liter einer Lösung, welche 25 g Chlornatrium und 2.5 g Chlorcalcium in 100 ccm enthielt, wurden bei 45—50° C. mit 5 Amp. [$D_K = 0.18$ $D_a = 0.075$ Amp./qcm] 6 Tage und 6 Nächte elektrolysiert, während sie durch ein MYLIUS-FROMM'sches Rührwerk bewegt wurden.

Versuch 23.

Die Stromausbeuten betrugen:

Nach	24 Stunden	80 %
48	„	79 „
96	„	74 „
120	„	72 „
144	„	70 „

Die Spannung belief sich auf 5.2—5.4 Volt, war also verhältnismässig beträchtlich.

Aus diesem Versuch folgt für die Technik, dass für die elektrolytische Chloraterzeugung das Zusammenwirken von vier Faktoren wichtig ist:

1. Vermeidung der Reduktion,
2. schwache Säuerung und
3. grosses Lösungsvolumen, um diese wirksam werden zu lassen.
4. Wahl der Temperatur über 30° C., um die sekundäre Reaktion zu beschleunigen, an Spannung zu sparen und Perchloratbildung zu vermeiden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass unter Beobachtung des oben angeführten Gesichtspunktes der schwachen Säuerung die Gewinnung von Chlorat durch Elektrolyse chromathaltiger Chloridlösungen einer nutzbringenderen Verwendung fähig erscheint, wenn man während der Elektrolyse einen schwachen Strom von Kohlensäure durch den Elektrolyten leitet. Es gelang bei einem in der angedeuteten Weise durchgeführten Versuche eine dauernde Ausbeute von 71% zu erzielen, die sich möglicherweise durch zweckmässige Anordnung noch steigern lässt.

II. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Zusatz von Alkalihydraten.

Die Erscheinungen bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen sind im ersten Abschnitte so weit geklärt, dass nunmehr auch der zweiten, eingangs aufgeworfenen Frage näher getreten werden kann, ob die sowohl in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung beobachtete elektrolytische Chloratbildung ihrer Natur nach

ein und derselbe Vorgang ist oder ob verschiedene, durch die wechselnden Bedingungen bald mehr, bald weniger begünstigte Vorgänge hier im Spiele sind.

A. Allgemeines Gepräge des Einflusses eines Alkalizusatzes auf die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen.

Über den Einfluß, welchen ein wechselnder Zusatz freien Alkalihydrats auf die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ausübt, liegen zwei Experimentaluntersuchungen vor, die eine von OETTEL,¹ die andere von WOHLWILL.² Das wichtigste Ergebnis der ersteren, welches ganz besonders geeignet erscheint, die fraglichen Vorgänge zu kennzeichnen, darf darin erblickt werden, daß eine Lösung von Chlorkalium (20 g in 100 ccm Wasser) nach Zusatz von 0.3 g KOH auf 100 ccm bei der Elektrolyse sich nicht wesentlich anders verhält, als eine neutrale, während bei einer Erhöhung des Alkaligehaltes auf 1 g KOH auf 100 ccm der Hypochloritgehalt der Lösung schon sehr stark zurücktritt und bei 2 g KOH auf 100 ccm so gering ist, daß von Anfang an das Chlorat als nahezu einziges Produkt der Elektrolyse bezeichnet werden kann.

Macht man zunächst die Annahme, daß auch in alkalischer Lösung ebenso wie in neutraler das Chlorat wesentlich durch sekundäre Umwandlung anfänglich gebildeten Hypochlorits entstanden ist, so könnten die eben citierten Beobachtungen OETTEL's auf folgendem Wege eine Deutung finden.

Zu Beginn der Elektrolyse wird Hydroxyl neben Chlor entladen; letzteres tritt aber alsbald mit benachbartem Hydroxyl in Wechselwirkung unter Bildung von Hypochlorit. Dieses Salz wird in um so größerer Konzentration an der Anode auftreten, je höher der Alkaligehalt der Lösung ist. Um so lebhafter wird es aber auch an der Elektrolyse teilnehmen und unterchlorige Säure bilden, die dann auf verhältnismäßig konzentriertes Hypochlorit trifft und dieses weitgehend in Chlorat verwandeln kann, bevor es aus der nächsten Nähe der Anode sich entfernt und sich in der ganzen Flüssigkeit verteilt. Es wird also auf Kosten von Hypochlorit mit zunehmender Alkalität der Lösung die Chloratbildung in immer größerem Umfange vor sich gehen.

¹ a. a. O.

² Zeitschr. Elektrochem. 5, Heft 5.

Der im ersten Teile angeführte Versuch 3 zeigte, daß beim Übergang von einer neutralen zu einer 0.1% Natronhydrat enthaltenden Natriumchloridlösung eine Abnahme des schliesslich konstanten Hypochloritgehaltes und eine schnellere Zunahme des Chlorats stattfand. Bei weiterem Steigern der Alkalität auf 0.3 g NaOH in 100 ccm einer konzentrierten Chlornatriumlösung wurde an gekühlter Anode ebenso wie in neutraler Lösung bei einer Stromdichte von $D_a = 0.04$ Amp./qcm das Auftreten von festem Chlorhydrat beobachtet; es war also auch in diesem Falle in unmittelbarer Nähe der Anode kein freies Alkali mehr anzunehmen.

Danach darf man bei so geringem Alkaligehalt des Elektrolyten ohne weiteres zu einer ähnlichen Deutung der Erscheinungen greifen wie für neutrale Lösungen.

Von vornherein nicht ohne Bedenken aber wird eine solche einheitliche Auffassung, wenn man sie auch auf stärker alkalische Chloridlösungen ausdehnen will, die in Bezug auf freies Alkali einhalb bis doppelt normal sind.

Es erscheint fraglich, ob es erlaubt ist, anzunehmen, daß, selbst wenn unterchlorige Säure an der Anode entsteht, diese eine genügende Zeit in freiem Zustande bleibt, um ihre oxydierende Wirkung ausüben zu können, bevor sie von dem Alkali der Lösung neutralisiert wird. Hierüber sollen die folgenden Versuche Aufschluß geben, bei denen wie bei Versuch 4 eine ähnlich konzentrierte Lösung von Natriumhypochlorit in einer besonderen Anodenzelle der Elektrolyse unterworfen wurde, nur mit dem Unterschiede, daß die Lösung hier alkalisch und zwar in Bezug auf freies Natronhydrat normal war. Um diese Alkalität während der Elektrolyse annähernd auf derselben Stärke zu erhalten, wurden von Zeit zu Zeit kleine Mengen Alkali zum Ersatz des verschwundenen hinzugefügt.

Es wurde bei zwei Temperaturen, bei 15—18° und bei 55° gearbeitet, da OETTEL¹ sehr interessante Einflüsse der Temperatur bei seinen Untersuchungen in alkalischer Lösung beobachtet hatte.

Die anodische Stromdichte betrug bei Versuch 24 und 25 0.05 Amp./qcm, bei Versuch 26 0.16 Amp./qcm, so daß bei letzterem der Anodenraum von innen heraus gekühlt werden mußte.

¹ a. a. O.

Versuch 24.

Die Stromstärke betrug 1 Amp. Temperatur 15–18° C.
 Die Lösung der Anodenthonzelle (50 ccm) enthielt:
 wirksamen Sauerstoff als Hypochlorit 0.598 g } + 4% NaOH.
 „ „ „ Chlorat 0.035 „ }
 $D_K = 0.05$ Amp./qcm. $D_a = 0.05$ Amp./qcm.
 Spannung 4.4–4.6 Volt. Dauer der Elektrolyse 60 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse g	Nach der Elektrolyse g	Differenz g
Hypochlorit	0.598	0.444	0.154
Chlorat	0.035	0.303	0.268
Gesamt	0.633	0.747	0.114

Im Voltameter niedergeschlagen 1.156 g Cu = 0.2917 g Sauerstoff = 39.3%
 Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.11487 g bedingt
 gemäß der Gleichung $\text{ClO} + 2\text{O} = \text{ClO}_3$ eine Abnahme des Hypo-
 chloritsauerstoffes von 0.05743 g; folglich sind verschwunden

0.05743 g Hypochloritsauerstoff oder 37.3%
 durch direkte Oxydation,

0.09666 g oder 62.7%
 durch sekundäre Umwandlung.

Versuch 25.

Die Stromstärke betrug 1 Amp. Temperatur 55° C.
 Die Lösung in der Anodenthonzelle (50 ccm) enthielt:
 wirksamen Sauerstoff als Hypochlorit 0.538 g } + 4% NaOH.
 „ „ „ Chlorat 0.012 „ }
 $D_K = 0.05$ Amp./qcm. $D_a = 0.05$ Amp./qcm.
 Spannung 3.1–3.3 Volt. Dauer der Elektrolyse 45 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse g	Nach der Elektrolyse g	Differenz g
Hypochlorit	0.538	0.384	0.154
Chlorat	0.012	0.177	0.165
Gesamt	0.550	0.561	0.011

Im Voltameter niedergeschlagen 0.91 g Cu = 0.2297 g Sauerstoff = 4.8%
 Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.011 g bedingt eine Abnahme des Hypochloritsauerstoffes von 0.0055 g; folglich sind verschwunden

0.0055 g Hypochloritsauerstoff oder 3.6%
durch direkte Oxydation,

0.1485 g oder 96.4%
durch sekundäre Umwandlung.

Versuch 26.

Die Stromstärke betrug 1 Amp. Temperatur 15—18° C.

Die Lösung im Anodenraum (50 ccm) enthielt:

wirksamen Sauerstoff als Hypochlorit 0.580 g }
" " " Chlorat 0.005 " } + 4% NaOH.

$D_K = 0.05$ Amp./qcm. $D_a = 0.16$ Amp./qcm.

Spannung 5.5 Volt. Dauer der Elektrolyse 45 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse g	Nach der Elektrolyse g	Differenz g
Hypochlorit	0.580	0.424	0.156
Chlorat	0.005	0.232	0.227
Gesamt	0.585	0.656	0.071

Im Voltameter niedergeschlagen 0.88 g Cu = 0.22138 g Sauerstoff = 32.3%
Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.0716 g bedingt eine Abnahme des Hypochloritsauerstoffes von 0.0358 g.

Mithin sind durch direkte Oxydation verschwunden

0.0358 g Hypochloritsauerstoff oder 23%
durch sekundäre Oxydation

0.1202 g oder 77%.

Zum Vergleich seien die Ergebnisse der mit gleicher Strom-
dichte vorgenommenen Versuche 4, 24 und 25 in der folgenden
Übersicht zusammengestellt.

Übersicht 1.

Auf 100 Teile ursprünglichen Hypochloritsauerstoffs waren nach einstündiger Elektrolyse	In neutraler Lösung bei 18°	In 1/1-normal- alkalischer Lösung bei	
		18°	55°
Als Hypochloritsauerstoff noch vorhanden . .	44.9	74.3	38.1
In Chloratsauerstoff übergegangen	55.1	25.7	61.9
Durch primäre Oxydation hinzugekommen . .	12.4	19.2	2.8

Die Versuche 24, 25 und 26 bringen das interessante Ergebnis, daß selbst bei Gegenwart reichlichen Alkalis Hypochlorit anodisch auf sekundärem Wege Chlorat bilden kann, daß also selbst in normal alkalischen Lösungen freie unterchlorige Säure an der Anode in erheblichem Umfange ihre oxydierende Wirkung entfalten kann, ebe sie der Neutralisation unterliegt.

Bei 55° ist die Geschwindigkeit der sekundären Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat so groß, daß diese Bethätigung der freien unterchlorigen Säure noch einen größeren Umfang annimmt, als in neutralen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine Erhöhung der Stromdichte auf das Dreifache übt auf diese sekundäre Chloratbildung nur eine geringfügige Änderung aus in dem Sinne, daß dadurch das Auftreten freier unterchloriger Säure in größerer Konzentration unmittelbar an der Anode hervorgerufen wird.

Wie zu erwarten stand, tritt hier ebenso wie in neutraler Hypochloritlösung eine direkte Oxydation des Hypochlorits ein, welche bei gewöhnlicher Temperatur sogar hier stärker ist als dort. Ob dies aber auf einer besonderen Wirkung des Alkalis beruht, oder aber darauf, daß in alkalischer Lösung mehr Hypochlorit erhalten bleibt und deshalb auch reichlicher von anodischem Sauerstoff oxydiert werden kann, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls wird durch erhöhte Temperatur diese direkte Oxydation stark in den Hintergrund gedrängt.

Diese Versuche weisen auf das hin, was wir bei der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen zu erwarten haben, wenn wir annehmen, daß bei ihnen das Chlorat im wesentlichen sekundär aus dem Hypochlorit sich bildet.

Einmal müßte bei stärkerem Alkaligehalt das in schwächer alkalischen Lösungen verschwindende Hypochlorit wieder gegenüber dem Chlorat hervortreten und dann müßte bei gleichem Alkaligehalt wie in neutralen Lösungen mit steigender Temperatur der Hypochloritgehalt sinken.

Diese beiden Punkte waren experimentell zu prüfen durch Untersuchung der Hypochlorit- und Chloratmengen, die bei gegebener Stromdichte entstehen, wenn 1. der Alkaligehalt und 2. die Temperatur geändert wird.

Die entsprechenden Versuche OETTEL's gaben keine genügende Antwort auf die beregte Frage, so dafs eigene Versuche nötig waren.

Bei denselben wurde besonders Wert darauf gelegt, die an der Anode herrschende Temperatur genau regulieren und die kathodische Reduktion auf ein Minimum einschränken zu können. Daher wurde folgende Versuchsanordnung gewählt.

Als Anode diente eine grofse Platinschale, die bei den Versuchen in der Kälte in eine Mischung von Eis und Kochsalz gesetzt und mit dem Elektrolyten gefüllt wurde. Als Kathode wurde ein Platintiegel verwendet, der nur mit seinem Boden in die Flüssigkeit eintauchte und, wie aus der Zeichnung ersichtlich, so eingerichtet war, dafs er mit Leitungswasser, das durch die Kältemischung temperiert war, gekühlt werden konnte. Die Temperatur des Elektrolyten kann bei dieser Anordnung selbst bei hohen Stromdichten lange Zeit unter 8° C. gehalten werden.

Zur Elektrolyse kamen 200 ccm Lösung, die eine Oberfläche der Platinschale von rund 100 qcm bespülten. Der Boden des Platintiegels hatte eine Oberfläche von ca. 3.5 qcm. Die Stromstärke betrug 4 Ampère. Sollte bei einer erheblich über 0° liegenden Temperatur gearbeitet werden, so wurde die Schale in ein Wasserbad von der gewünschten Temperatur eingesetzt und der Platintiegel leer gelassen.

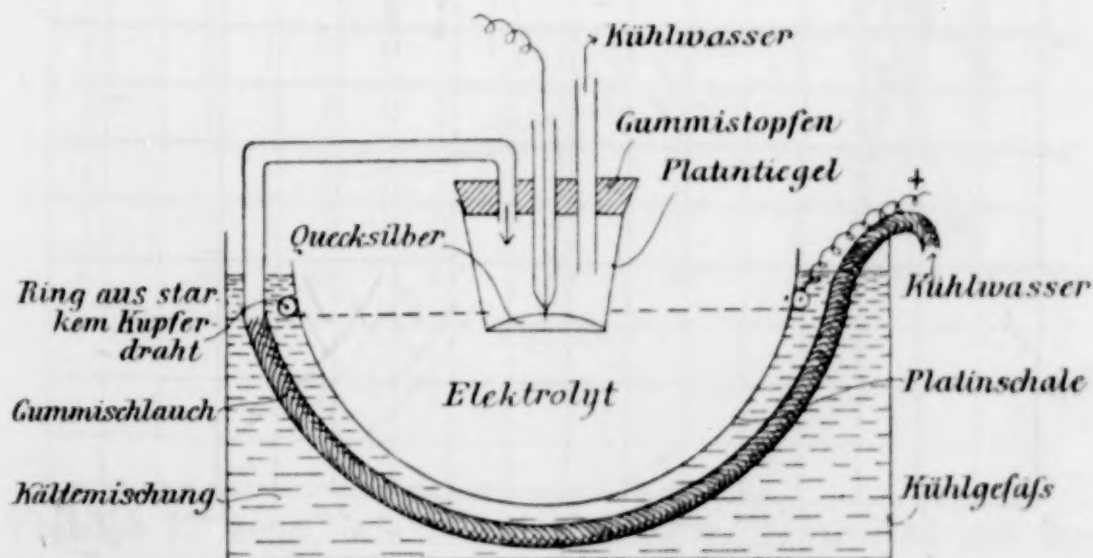


Fig. 12.

Versuch 27.

Die Stromstärke betrug 4 Amp. Temperatur 6—8°.

Die Lösung (200 ccm) enthielt:

20 g NaCl in 100 ccm.

 $D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Spannung 9.5—10 Volt. Dauer der Elektrolyse 60 Min.

NaOH in 100 ccm g	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu g	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff g	Strom- ausbeute %
	Hypochlorit g	Chlorat g			
0	0.6860	0.1440	4.52	1.137	73.0
0.3	0.5616	0.2384	4.36	1.097	72.9
1	0.0888	0.6720	4.62	1.166	65.3
1.5	0.0084	0.7036	4.66	1.172	60.8
2	0.0034	0.6290	4.61	1.163	57.0
4	0.0028	0.5530	4.83	1.219	45.6

Einfluss der Alkalität bei 1stündiger Elektrolyse einer Lösung
von 20 g NaCl in 100 ccm bei 0 bis 5° C.

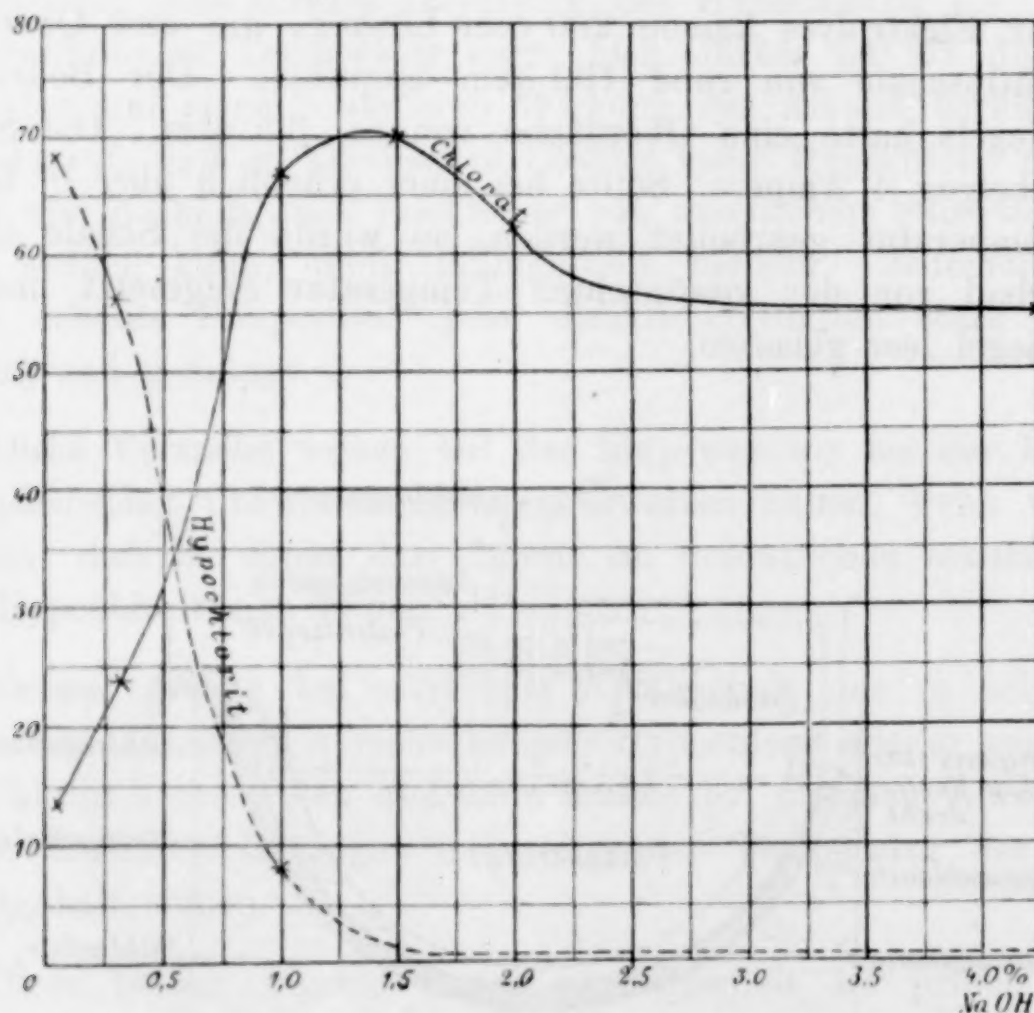


Fig. 13.

Versuch 28.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

Die Lösung (200 ccm) enthielt:

20 g NaCl in 100 ccm + 4% NaOH.

$D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Dauer einer jeden Elektrolyse 60 Min.

Temperatur ° C.	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu g	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff g	Stromaus- beute %	Spannung Volt
	Hypochlorit g	Chlorat g				
6—8	0.0028	0.5530	4.83	1.219	45.6	10
30	0.0090	0.4000	4.67	1.175	34.8	6.2—6.4
52	0.0135	0.3185	4.80	1.219	27.2	5
76—78	0.0342	0.1638	4.61	1.163	17.0	4.2

Einfluß der Temperatur bei 1 stündiger Elektrolyse einer Lösung von 20 g NaCl
+ 4 g NaOH in 100 ccm.

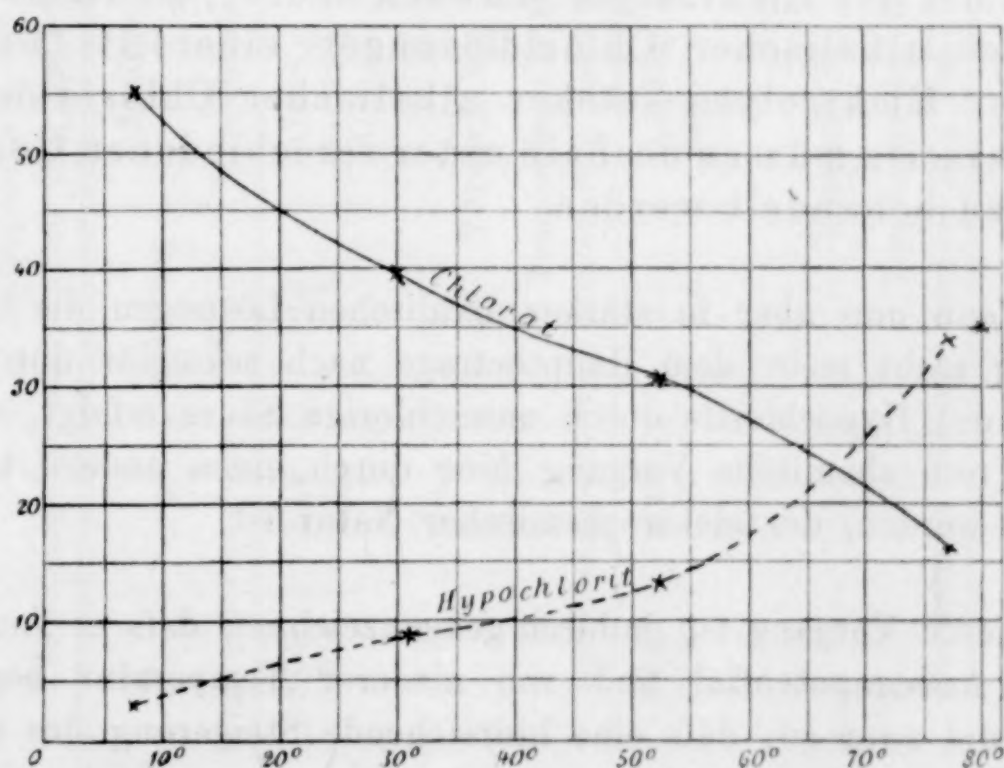


Fig. 14.

Versuch 27 zeigt, wie bei einstündiger Elektrolyse mit steigendem Alkaligehalt die Hypochloritmenge, welche sich in der Lösung vorfindet, anfangs sehr schnell sinkt, während die Chloratmenge entsprechend steigt. Überschreitet der Gehalt der Lösung an freiem

Alkali 1 g NaOH in 100 ccm, so nimmt das Chlorat langsamer zu und seine Menge erreicht bei 1.5 g NaOH in 100 ccm ein Maximum, um von da ab erst schneller, dann nur ganz langsam zu sinken. Gleichzeitig erreicht das Hypochlorit bei Gegenwart von 1.5 g NaOH in 100 ccm einen sehr niedrigen Wert, der entgegen unserer Erwartung sich noch weiter vermindert und nicht wieder ansteigt.

Auch der Einfluß der Temperatur ist, wie Versuch 28 zeigt, bei einer 4 g NaOH in 100 ccm enthaltenden Lösung von Kochsalz nicht derjenige, der die sekundäre Chloratbildung kennzeichnet. Mit steigender Temperatur nimmt nämlich das Hypochlorit nicht ab, sondern zu.

Man ist also demnach nicht berechtigt, bei der Elektrolyse stärker alkalischer Lösungen die Chloratbildung als im wesentlichen sekundär erfolgend anzusehen, wie man das, wie oben dargethan, für schwach alkalische Lösungen ohne weiteres thun darf. Die Vorgänge bei der Elektrolyse schwach saurer, neutraler oder schwach alkalischer Chloridlösungen einerseits und die bei der Elektrolyse stärker alkalischer Chloridlösungen andererseits müssen deshalb unter verschiedenen Gesichtspunkten behandelt werden.

Wenn nun aber in stärker alkalischen Lösungen die Chloratbildung nicht mehr dem Hauptbetrage nach sekundär durch Oxidation des Hypochlorits durch unterchlorige Säure erfolgt, so muß dieser rein chemische Vorgang hier durch einen andern teilweise ersetzt werden, der elektrochemischer Natur ist.

Dieser Vorgang ist dadurch gekennzeichnet, daß er von einem hohen Anodenpotential und von niedriger Temperatur begünstigt wird, und zwar so, daß eine hinreichende Steigerung des ersteren die Wirkung der Erhöhung der letzteren auszugleichen vermag. OETTEL fand, daß bei einer anodischen Stromdichte von 0.146 Amp./qcm bei Gegenwart von 4 g NaOH in 100 ccm Lösung zwischen 15° und 75° keine Zunahme des Hypochlorits und nur eine sehr geringe Abnahme der Stromausbeute erfolgt. Auch die Ergebnisse der folgenden Versuche zeigen, daß der Einfluß einer Temperaturerhöhung um so stärker hervortritt, eine je niedrigere Stromdichte man verwendet.

Versuch 29.

Temperatur 6–8° C.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 % NaOH.

Dauer der Elektrolyse Stunden	Stromstärke Ampère	D_a Amp./qcm	D_K Amp./qcm	Spannung		Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter niedergeschlagen Cu g	Dem Cu entsprechender Sauerstoff g	Stromausbeute %
				Volt		Hypochlorit	Chlorat			
1	4	0.04	1.14	10.0		0.0028 g	0.5530 g	4.83	1.219	45.6
4	1	0.01	0.28	4.5		0.0032 g	0.4657 g	4.52	1.140	42.0

Versuch 30.

Temperatur 52° C.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 % NaOH.

1	4		0.04		1.14		5.0		0.0135 g		0.3185 g		4.80		27.2
4	1		0.01		0.28		3.3		0.0213 g		0.1963 g		4.55		19.0

Versuch 31.

Temperatur 30° C.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 % NaOH.

1	4		0.04		1.14		6.2–6.4		0.0090 g		0.4000 g		4.67		34.8
$\frac{1}{4}$	15		0.15		4.27		10.0		0.0056 g		0.5517 g		5.28		41.9

B. Über einige Besonderheiten schwächer alkalischer Alkalichloridlösungen.

Wie oben erwähnt, darf man in schwächer alkalischen Chloridlösungen bei der Elektrolyse ähnliche anodische Vorgänge wie in neutralen Lösungen annehmen. Bis zu welchem Gehalt an Alkali eine solche Ähnlichkeit besteht, ist schwer zu sagen.

Es ist wohl sicher anzunehmen, daß ein allmähliches Übergehen zu dem durch einen verstärkten Alkaligehalt bedingten veränderten Verhalten der Chloridlösungen stattfindet in der Weise, daß die eine Art von Vorgängen die andere verdrängt. Jedenfalls zeigt der folgende Versuch, der den Einfluß der Temperatur bei Gegenwart geringerer Alkalimengen kennzeichnet, daß ein Gehalt von 1 g NaOH in 100 ccm die Elektrolyse einer 20 g NaCl in 100 g enthaltenden Lösung von einer neutralen nicht wesentlich verschieden erscheinen läßt.

Versuch 32.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20% NaCl + 1% NaOH.

$D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Dauer einer jeden Elektrolyse 60 Min.

Temperatur ° C.	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu g	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff g	Stromaus- beute %	Spannung Volt
	Hypochlorit g	Chlorat g				
5—7	0.0888	0.6720	4.62	1.166	65.3	9.5—10
30	0.0135	0.6652	4.83	1.213	56.0	6.0
52	0.0098	0.6410	4.82	1.212	53.7	5.5

Hier nimmt ähnlich wie in neutralen Lösungen mit steigender Temperatur der Gehalt an Hypochlorit ab, und zwar verhältnismäßig schneller. Da in allen Fällen die kathodische Stromdichte dieselbe war, so könnte man einwenden, daß der Verlust an Hypochlorit einer vermehrten Reduktion bei erhöhter Temperatur zuzuschreiben sei. Diesen Einwand machen jedoch zwei Versuche OETTEL's hinfällig, bei denen eine Lösung von 20 g KCl und 1 g KOH in 100 ccm als Elektrolyt diente und deren Endergebnis folgendes war:

$D_K = 0.146 \text{ Amp./qcm.}$ $D_a = 0.146 \text{ Amp./qcm.}$

Temperatur	Reduktion	Hypochlorit- chlor	Chlorat- chlor
°	%	g	g
15—18	14.55	0.945	1.000
70	5.94	0.048	1.592

Alle diese Versuche weisen darauf hin, daß thatsächlich die Verminderung des Hypochlorits im wesentlichen an der Anode erfolgt, wie es zu erwarten ist, wenn es daselbst in konzentrierterer Lösung auftritt. Denn nach FÖRSTER und JORRE¹ erfordert eine konzentrierte Lösung von Hypochlorit bei 0° viele Stunden zur Umwandlung in Chlorat, während eine solche Umwandlung bei 50° in weniger als 5 Minuten sich fast vollständig vollzieht.

Daß bei schwach alkalischen Lösungen die für neutrale Lösungen gültige Betrachtungsweise Platz behalten darf, die in ihnen herrschende Hydroxylkonzentration also für die anodischen Vorgänge nicht unmittelbar bestimmend sein kann, folgt auch aus der Thatsache, daß die Stromausbeute in Chlorkaliumlösungen, die $\frac{1}{4}$ normal alkalisch sind, auch bei lange fortgesetzter Elektrolyse mit einer anodischen Stromdichte von 0.075 bis 0.08 Amp.-qcm fast völlig konstant blieb, die anodische Sauerstoffentwicklung nur von 34 auf 37% der Stromarbeit anstieg, während mehr als die Hälfte des Chlorkaliums in Chlorat verwandelt wurde. Bei äquivalent zusammengesetzten Lösungen der Natriumverbindungen traten etwas andere Verhältnisse ein, da hier, wie auch OETTEL hervorhob, das Chlorat in der Lösung bleibt und seine Anionen bei höherer Konzentration an den Entladungsvorgängen teilnehmen können.

Die Kurve, Fig. 13, welche die Ergebnisse von Versuch 27 wiedergibt, zeigt bei 1.5 g NaOH in 100 ccm für die Chloratbildung ein Maximum. Bei diesem Gehalt an Alkali ist das Hypochlorit auf einen so geringen Wert angelangt, daß die nutzbringende Stromarbeit so gut wie ausschließlich in der Chloratbildung besteht. Da nun, wie OETTEL fand, auch die Sauerstoffentwicklung an der Anode mit weiter steigendem Alkaligehalt wächst, so ist klar, daß von jenem Punkte ab die Chloratbildung wieder abnehmen muß.

¹ a. a. O.

Gerade die von diesem Punkte an bei der Elektrolyse auftretenden Verhältnisse waren es, die bei den obigen Darlegungen zur Annahme einer primären Chloratbildung in stärker alkalischen Lösungen drängten; sie stehen in einem gewissen Gegensatz zu den eben erörterten und bedürfen deshalb einer gesonderten Betrachtung.

C. Über die Natur der in stärker alkalischen Chloridlösungen sich abspielenden anodischen Vorgänge.

War es leicht, das Vorhandensein einer primären Chloratbildung an der Anode bei der Elektrolyse stärker alkalischer Chloridlösungen zu erkennen und liefs sich auch für bestimmte Versuchsbedingungen mit einiger Wahrscheinlichkeit die Grenze des Alkaligehaltes ungefähr angeben, oberhalb deren dieser Vorgang einsetzt, so ist es doch nach dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht möglich, ein bestimmtes Urteil über die Natur dieses Vorganges auszusprechen.

Es bestehen vielmehr eine Anzahl von Möglichkeiten, von denen zur Zeit keiner der Vorzug zu geben ist. Die Erwägungen hierüber sollen jedoch nicht übergangen werden. Sie kennzeichnen die einer bestimmten Deutung entgegenstehenden Schwierigkeiten und können vielleicht für spätere Untersuchungen zur richtigen Fragestellung beitragen.

An die Spitze dieser Betrachtungen sei die Thatsache gestellt, dafs bei dem höchsten in Anwendung gekommenen Alkaligehalt sowohl bei den vorliegenden sowie bei den von OETTEL und WOHLWILL angestellten Versuchen die Hypochloritbildung nie ganz ausblieb. Auch in einer in Bezug auf freies Alkali normalen Chlornatriumlösung entsteht von Anfang an Hypochlorit und nimmt seiner Menge nach immer langsamer zu, bis ein konstanter Wert erreicht ist.

Dies zeigen in Übereinstimmung mit den WOHLWILL'schen die folgenden Versuche. Bei ihnen wurde die durch Fig. 12 wiedergegebene Versuchsanordnung eingehalten. Die jedesmal in der Lösung befindlichen Hypochloritmengen waren so gering, dafs zwecks genauer Bestimmung stets die ganze Lösung zur Bestimmung benutzt, also der Versuch immer wieder von neuem angesetzt und nach verschiedenen Zeiten abgebrochen wurde.

Versuch 35.

Die Stromstärke betrug 4 Amp. Temperatur 6—8° C.
 Die Lösung (200 ccm) enthielt 20% NaCl + 4% NaOH.
 $D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.
 Spannung 10 Volt.

Dauer der Elektrolyse Minuten	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff	Strom- ausbeute
	Hypochlorit	Chlorat			
	g	g	g	g	%
5	0.00093	0.046	0.405	0.1022	46.3
20	0.00315	0.179	—	—	—
40	0.00265	0.345	3.035	0.7660	45.2
60	0.00286	0.553	4.830	1.2190	45.6

Versuch 36.

Temperatur 52° C.
 Die Lösung (200 ccm) enthielt 20% NaCl + 4% NaOH.
 $D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Dauer der Elektrolyse Minuten	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff	Strom- ausbeute
	Hypochlorit	Chlorat			
	g	g	g	g	%
2	0.0015	0.0095	0.115	0.039	28.3
5	0.0058	0.0258	0.450	0.113	27.8
40	0.0105	0.2269	3.110	0.785	30.2
60	0.0135	0.3185	4.800	1.219	27.2
90	0.0139	0.4213	7.030	1.774	24.5

Aus diesem Verhalten des Hypochlorits geht hervor, daß es auch in stark alkalischen Lösungen weiter in Chlorat verwandelt wird, daß also auch hier letztere Verbindung aus Hypochlorit entstehen kann, was auch aus den Versuchen 24—26 hervorgeht.

Es fragt sich aber, ob alles Chlorat in stärker alkalischer Lösung über Hypochlorit hinweg entsteht, oder ob dessen Umwandlung hier nur ein Nebenvorgang ist und ob die Hauptmenge des Chlorats auf einem anderen Wege unmittelbar aus Chlorionen entsteht.

Es soll zunächst angenommen werden, daß alles Chlorat über Hypochlorit hinweg sich bildet. Worin würde dann der Unterschied bestehen zwischen der Chloratbildung aus Hypochlorit in stärker alkalischen Lösungen gegenüber derjenigen in neutralen und schwächer alkalischen?

Unzweifelhaft entsteht auch in ersteren sekundär Hypochlorit, wenn das Anodenpotential höher liegt als das Entladungspotential der Chlorionen, so daß diese am Entladungsvorgang sich beteiligen. Seine Konzentration in unmittelbarer Nähe der Anode wird in stark alkalischen Lösungen eine besonders hohe sein. Doch ist zu bemerken, daß sie sich schliesslich einem Grenzwert nähern wird; denn je höher die Alkalität steigt, um so weniger Chlor wird entladen werden, um so weniger Hypochlorit kann entstehen, das dann freilich durch den Alkaliüberschuß besonders nahe an der Anode gehalten wird. Diese beiden Einflüsse wirken gegen einander und dürften schliesslich zu einer ungefähren Konstanz der Hypochloritkonzentration an der Anode führen.

Diese konzentrierte Lösung wird nun, ähnlich wie es die alkalische reine Hypochloritlösung thut, auf zweierlei Weise in Chlorat umgewandelt. Die sekundäre Chloratbildung wird mit zunehmendem Alkaligehalt immer mehr zurücktreten, wie ein Vergleich der Versuche 4 und 24 lehrt, und es wird für die primäre Oxydation eine immer konzentriertere Hypochloritlösung übrig bleiben. Da diese an der Anode als sehr konzentriert gedacht werden kann, so darf eine auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell und weitgehend verlaufende Oxydation durch anodischen Sauerstoff als nichts Unwahrscheinliches gelten.

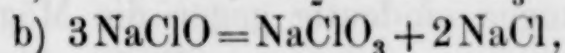
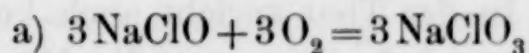
Nach dieser Auffassung würde also die Chloratbildung in stark alkalischen Chloridlösungen von derjenigen in schwächer alkalischen, neutralen und schwach sauren, nur dem Grade, nicht dem Wesen nach verschieden sein, indem hier die sekundäre, dort die primäre Oxydation des Hypochlorits überwiegt, ohne sich gegenseitig, wenigstens in der Kälte, ganz auszuschließen.

Zu betonen ist, daß, wenn überhaupt sekundär Hypochlorit entsteht, auch hier die Konzentrationsverhältnisse, die für die Entladungserscheinungen maßgebend sind, an der Anode andere sein werden wie in der übrigen Lösung. Denn durch die Hypochloritbildung verarmt die Lösung an der Anode an Hydroxyl und erhält ihren Verlust an Chlorionen teilweise wieder ersetzt; es wird also das für die Entladung in Betracht kommende Konzentrationsverhältnis von $\text{OH}:\text{Cl}$ mehr zu Gunsten der letzteren sich gestalten, als es die Zusammensetzung der Lösung anzeigt. An der anodischen Sauerstoffentwicklung wird wieder das Hypochlorit reichlich teilnehmen und es ist eine schwer zu beantwortende Frage, ob, wenn meine Annahme zutrifft, nicht auch in stärker alka-

lischen Lösungen an der Anode wesentlich Hypochlorit und kaum Hydroxyl verweilt und das hier herrschende Konzentrationsverhältnis der Cl- und ClO- -Ionen für die Sauerstoffentwicklung in erster Linie maßgebend wäre. In jedem Falle würde mit steigendem Alkaligehalt der Lösung die Sauerstoffentwicklung zunehmen.

Die primäre Oxydation des Hypochlorits geht bei höherer Temperatur sehr zurück und an ihre Stelle tritt die in der Wärme stark beschleunigte sekundäre Hypochloritbildung. Da aber hierbei das zunächst entstandene Hypochlorit sich gewissermaßen unter sich selbst oxydiert und keine direkte Zufuhr von aktivem Sauerstoff erfährt, so muß die gesamte Stromausbeute an Sauerstoff abnehmen, während die Sauerstoffentwicklung entsprechend zunimmt.

Denkt man sich, daß in einer in Bezug auf NaOH normalen Chlornatriumlösung bei 0°C. die Chloratbildung ausschließlich durch primäre Oxydation von Hypochlorit im Sinne der Gleichung a), bei 75° aber lediglich sekundär im Sinne der Gleichung b) entsteht



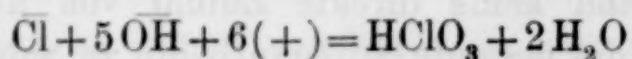
so muß die Stromausbeute im letzten $\frac{1}{3}$ derjenigen im ersten Falle sein. Thatsächlich wurden im Versuch 28 bei 6° eine Stromausbeute von 45.6% und bei 75° eine solche von nur 17% beobachtet, was angesichts des Umstandes, daß die oben angenommene Ausschließlichkeit bei keinem der beiden Vorgänge genau zutrifft, als Bestätigung der Theorie gelten kann.

Die gemachte Annahme, daß auch in stärker alkalischen Lösungen alles elektrolytisch entstehende Chlorat über das Hypochlorit hinweg entstanden ist, deckt sich also in ihren Folgerungen mit den Thatsachen. Doch läßt sie dieser Umstand noch nicht als gesichert gelten; denn einerseits stützt sich die obige Beweisführung auf die hypothetische Zugrundelegung der Konzentrationsverhältnisse an der Anode und andererseits lassen sich die beobachteten Erscheinungen noch auf andere Weise deuten.

So genügt z. B. ebenfalls den Thatsachen die Annahme, daß bei hohem Anodenpotential mit steigender Alkalität des Elektrolyten und damit vermehrter Sauerstoffentwicklung ein primärer elektrochemischer Vorgang möglich wird, durch welchen unmittelbar Chlorionen zu Chlorationen oxydiert werden. Man muß nur fordern, daß auch dieser Vorgang die Eigentümlichkeit besitzt, durch hohes Anodenpotential begünstigt und durch Temperatursteigerung beein-

trächtigt zu werden. Das in der Lösung auftretende Hypochlorit würde dann nur von seiten derjenigen Cl^- -Ionen gebildet werden, welche diesem Oxydationsvorgang nicht anheimfielen, und würde seinerseits teils durch sekundäre, teils durch primäre Oxydation an der Chloratbildung, die sich dann aus drei verschiedenen Vorgängen zusammensetzte, teilnehmen.

Eine unmittelbare Entstehung von Chlorat einer bei der Elektrolyse reichlich Sauerstoff entwickelnden Chloridlösung denkt sich HABER im Sinne der Gleichung



als auf einer Aneinanderlagerung von Chlor- und Hydroxylionen im Augenblick der Entladung beruhend. Daß die von WOHLWILL gegen die Heranziehung dieser Theorie zur Deutung der elektrolytischen Chloratbildung in alkalischer Lösung erhobenen Bedenken nicht ausreichend begründet sind, ist in der theoretischen Abhandlung bereits auseinandergesetzt. In der That spricht auch keine der oben angeführten Beobachtungen eindeutig gegen die Möglichkeit, in stärker alkalischen Chloridlösungen einen anodischen Vorgang im Sinne der HABER'schen Auffassung anzunehmen.

Aber diese ist nicht die einzige Auffassung, welche man sich über die Art des Vorganges einer primären Oxydation von Cl^- -Ionen zu ClO_3^- -Ionen bilden kann. Die Beobachtungen von FÖRSTER und JORRE¹ haben gelehrt, daß ebenso wie ClO^- -Ionen auch — freilich schwerer — Cl^- -Ionen durch unterchlorige Säure zu ClO_3^- -Ionen oxydiert werden können.

Wir sahen, daß Hypochlorit primär der anodischen Oxydation unterliegen kann; sollte denn für Cl^- -Ionen nicht eine ähnliche Möglichkeit bestehen und zwar besonders dann, wenn das Anodenpotential ein hohes ist?

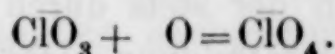
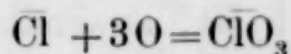
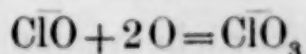
Eine solche Oxydation würde sich nicht auf sich entladende, sondern auf in der Lösung befindliche Chlorionen erstrecken und eine solche Annahme würde auch der Hydroxylionen im Entladungsmoment entbehren und nur den an der Anode auftretenden Sauerstoff als wirksam betrachten.

Hat, wie man weiß, der kathodisch auftretende Wasserstoff besondere reduzierende Eigenschaften, so hindert nichts, auch dem

¹ a. a. O.

anodischen Sauerstoff besondere Fähigkeiten zuzuschreiben, Oxydationsprozesse auszuführen, die wir auch auf rein chemischem Wege ausüben können.

An der Anode wären dann folgende primären Oxydationsvorgänge möglich:



Der letztere Vorgang kann zwar auf rein chemischem Wege in wässriger Lösung bisher noch nicht durchgeführt werden.¹

Alle drei Vorgänge wären durch Temperatursteigerung beeinträchtigt und wenigstens die beiden letzten durch hohes Potential begünstigt.

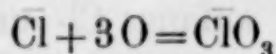
Die Annahme einer Oxydation von Cl^- -Ionen ist also nicht von vornherein abzuweisen. Mit ihrer Hilfe kann man die Erscheinungen bei der Elektrolyse stärker alkalischer Alkalichloridlösungen folgendermaßen deuten:

An der Anode werden anfangs Cl^- - und OH^- -Ionen in dem Maße neben einander entladen, wie es ihrem Konzentrationsverhältnis in der Lösung entspricht. Je mehr Cl^- -Ionen entladen werden, umso mehr Hypochlorit entsteht und erleidet seinerseits die ihm eigentümlichen Umwandlungen. Durch die OH^- -Entladung, für welche später diejenige der ClO^- -Ionen mehr oder weniger eintreten kann, wird Sauerstoff an der Anode entwickelt und bethätigt sich umso mehr oxydierend an in der Lösung befindlichen Cl^- -Ionen, in je größerer Menge er entsteht und je mehr von diesen, im Zusammenhange hiermit, unentladen in der Lösung bleiben. Macht man, wie es geschah, das Zustandekommen dieses Vorganges abhängig von einem hohen Anodenpotential, welches über dem Entladungspunkte der Chlorionen liegt, so ist es einleuchtend, daß er merklich erst in stärker alkalischen Lösungen in Erscheinung treten kann, da hier eben trotz hohen Potentials an der Anode viel Cl^- -Ionen in Lösung bleiben und mit freiwerdendem Sauerstoff zusammentreffen. Durch diesen Vorgang aber verarmt auch die Lösung an der Anode an Cl^- -Ionen;

¹ Dagegen hat FAIRLEY (*Jahresber. Chem.* 1874, 210) die Oxydation der unterchlorigen Säure und ihrer Salze zu Überchlorsäure und deren Salzen durch ozonisierte Luft beobachtet.

wird er also bei höherer Temperatur beeinträchtigt, so bleiben mehr Cl-Ionen zur Entladung übrig. So könnten die Beobachtungen in heissen, stärker alkalischen Lösungen ihre Deutung finden.

Man sieht, daß auch die Vorstellung von einer unmittelbaren anodischen Oxydation von Chlorionen zur Deutung aller Erscheinungen nicht ohne manche willkürliche Annahme, die der experimentellen Prüfung schwer zugänglich ist, anwendbar ist. Sie erscheint also der ersten Annahme, von der stets durch Vermittelung des Hypochlorits stattfindenden Chloratbildung nicht überlegen. Es läßt sich jedoch zu ihren Gunsten anführen, daß die von HABER und GRINBERG studierte Chlorsäurebildung bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäurelösungen sich bei der Annahme einer anodischen Oxydation von Cl-Ionen unter gleichen Gesichtspunkten behandeln läßt, wie die elektrolytische Chloratbildung in stark alkalischen Lösungen. In ersterem Falle ist die Vermittelung der neben Salzsäure in nennenswertem Umfange nicht existenzfähigen unterchlorigen Säure ausgeschlossen. Weiter aber hat dieser Vorgang der Chlorsäurebildung, den man abweichend von HABER auch im Sinne der Gleichung



sich abspielend denken kann, mit dem Teile der Chloratbildung in alkalischen Lösungen, den wir auf einen primären Vorgang zurückführten, so große Ähnlichkeit, daß man kaum umhin kann, zu versuchen, beide unter die gleichen Gesichtspunkte unterzuordnen.

Diese Ähnlichkeit besteht darin, daß auch die Chlorsäurebildung aus verdünnter Salzsäure durch hohes Anodenpotential begünstigt und durch Temperatursteigerung beeinträchtigt wird, doch auch so, daß hohe Stromdichte den störenden Einfluß der Temperaturerhöhung bis zu einem gewissen Grade auszugleichen vermag.

Hierzu kommt, daß nach HABER und GRINBERG Platinierung der Anode die Bildung von Chlorsäure vermindert. Daß auch auf die Chloratbildung die Platinierung ganz ähnlich wirkt, zumal in stärker alkalischen Lösungen, soll noch durch Versuche näher erläutert werden.

D. Einfluß der Platinierung auf die elektrolytische Chloratbildung aus Alkalichloridlösungen.

Auf gewöhnlichem Wege bewirkte graue Platinierung hat einen nur geringen Einfluß auf den Verlauf der Elektrolyse von Chlor-

alkalilösungen; derselbe wird aber sehr bedeutend, wenn die Platinierung aus schwach bleihaltiger Lösung nach LUMMER und KURLBAUM geschieht, zumal dann, wenn durch länger fortgesetzte Platinierung die Schicht des Platinschwammes eine starke wird.

Im Verlauf einer Elektrolyse vermindert sich die Wirksamkeit einer Platinierung, wie in der folgenden Übersicht die allmähliche Abnahme der Sauerstoffentwicklung in alkalischer Lösung deutlich zeigt, nicht unerheblich. Es wurde deshalb die Anode nach jedem Gebrauch eine bestimmte Zeit nachplatinert. Infolge dieses Umstandes sind die einzelnen Versuche nur annähernd unter sich vergleichbar.

Die folgenden Versuche sind in dem zu vielen der früheren benutzten Becher mit je 480 ccm Lösung (20 g Chlornatrium in 100 ccm) ausgeführt, und zwar mit einer auf die glatte Anodenoberfläche bezogenen Stromdichte von 0.04 Amp./qcm, wie sie bei Versuch 27 und 28 benutzt wurde. Da aber hier die Anode kleiner war wie bei diesen Versuchen, so wurde mit der Stromstärke von 2 Amp. gearbeitet, und um gleiche Strommenge wie dort anzuwenden, der Versuch 2 Stunden fortgesetzt. Die Temperatur betrug 3—5° C. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Es wurden die Versuche in stärker alkalischen (4 g NaOH in 100 ccm) und zum Vergleich auch in schwächer alkalischen (1 g NaOH in 100 ccm) und in neutralen Lösungen durchgeführt.

Übersicht 2.

R = Reduktion. *S* = Sauerstoffentwicklung. *A* = Stromausbeute in Prozenten.

Die Lösung enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 g NaOH.

Zeit Stdn.	Glatte Anode			Anode grau platinert			Anode 2 Min. nach L. und K. platinert			Anode 1/4 Stunde nach L. und K. platinert		
	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>
1/2	0.0	55.4	44.6	0.0	58.7	41.3	0.0	88.5	11.5	0.0	95.6	4.4
1	0.0	55.4	44.6	0.0	60.0	40.0	0.4	85.0	14.6	0.0	95.6	4.4
1 1/2	0.0	55.6	44.4	0.0	60.9	39.1	1.2	81.5	17.3	0.2	94.1	5.7
2	0.0	57.5	42.5	0.0	60.3	39.7	1.3	83.9	14.8	0.7	94.5	4.8
Hypochlorit- sauerstoff	Spur			Spur			0.0622 g			0.0276 g		
Chlorat- sauerstoff	0.5299 g			0.4742 g			0.0822 g			0.0100 g		
Strom- ausbeute	43.5 %			39.2 %			11.8 %			3.1 %		

Die Lösung enthielt 20 g NaCl in 100 cem + 1 g NaOH.

Zeit Stunden	Glatte Anode			Anode 2 Min. nach L. u. K. platinisiert			Anode 1/4 Stde. nach L. u. K. platinisiert		
	R	S	A	R	S	A	R	S	A
1/2	4.3	23.4	72.4	2.7	44.8	52.5	0.6	81.4	18.0
1	6.9	26.4	66.6	4.7	39.0	56.3	2.5	71.3	26.2
1 1/2	—	—	—	6.0	38.7	55.3	4.5	63.5	32.0
2	9.8	30.1	60.1	6.5	37.9	55.6	7.2	60.2	32.6
Hypochlorit- sauerstoff	0.2243 g			0.1336 g			0.1459 g		
Chlorat- sauerstoff	0.5898 „			0.5077 „			0.1383 „		
Strom- ausbeute	66.7 %			51.9 %			23.2 %		

Die Lösung enthielt 20 g NaCl in 100 cem und war neutral.

Zeit Stunden	Glatte Anode			Anode 2 Min. nach L. u. K. platinisiert			Anode 1/4 Stde. nach L. u. K. platinisiert		
	R	S	A	R	S	A	R	S	A
1/2	12.0	5.1	82.9	13.2	17.1	69.7	10.7	16.9	72.4
1	21.1	6.1	72.8	20.5	26.7	52.8	17.9	29.8	52.3
1 1/2	29.2	6.4	64.4	25.5	30.0	44.5	23.3	39.1	37.6
2	35.7	7.4	56.9	30.1	26.6	43.4	28.3	39.2	32.5
Hypochlorit- sauerstoff	0.8102 g			0.6048 g			0.5856 g		
Chlorat- sauerstoff	0.0845 „			0.0804 „			0.0634 „		
Strom- ausbeute	74.6 %			55.4 %			53.8 %		

Die Platinierung vergrößert die Oberfläche der Anode außerordentlich, sodass die Stromdichte stark vermindert wird. Man muß jedoch berücksichtigen, daß eine platinisierte Elektrode Spitzen und Vertiefungen aufweist, sodass die Stromdichte keinesfalls gleichmäßig über dieselbe verteilt sein kann.¹

Besonders erschwerend für eine eingehende Deutung wirkt der Umstand, daß die schwammige Beschaffenheit der platinisierten Ober-

¹ In diesem Sinne ist die Thatsache sehr bemerkenswert, daß selbst eine sehr vollkommene Platinierung der Kathode auch in neutraler Chloralkalilösung nicht die geringste Veränderung des gefundenen Reduktionswertes gegenüber glatter Kathode herbeiführt.

fläche den Ausgleich der anodisch veränderten Lösung mit dem übrigen Elektrolyten beeinträchtigt.

Ganz allgemein zeigen die Versuche, daß mit der Platinierung ein Rückgang der Stromausbeute verbunden ist. Dieser ist verhältnismäßig am stärksten bei höherem Gehalt an Alkali. Hier tritt außerdem bei Verstärkung der Platinierung das Hypochlorit dem Chlorat gegenüber immer mehr in den Vordergrund, so wie es bei WOHLWILL's¹ Versuchen der Fall war, wenn das Anodenpotential sehr niedrige Werte annahm. Die Platinierung wirkt also hier ganz in demselben Sinne, wie eine Verminderung des Anodenpotentials.

Bei schwächer alkalischen Lösungen ist der Einfluß der Platinierung geringer. Ähnlich wie bei OETTEL's¹ Versuchen wird auch hier bei einer Verminderung der Stromdichte resp. des Anodenpotentials anfangs die Hypochloritmenge gegenüber der des Chlorats vermindert und erst bei sehr vollkommener Platinierung tritt die letztere erheblich zurück.

Am wenigsten verändernd wirkt die Platinierung auf die Elektrolyse neutraler Chloridlösungen, wo wiederum, wie auch sonst bei verminderter Stromdichte, die anodische Sauerstoffentwicklung stark ansteigt und damit die Stromausbeute sinkt. Eine unter diesen Umständen an glatten Anoden beobachtete Verschiebung der Mengenverhältnisse zwischen Hypochlorit und Chlorat zu Gunsten des ersteren tritt hier nicht erheblich zu Tage. Diese Tatsache ist möglicherweise in der Verschiedenheit der in beiden Fällen an der Anode herrschenden Konzentrationsverhältnisse begründet, die vielleicht auch die sehr merkwürdige Tatsache erklärt, daß unter den bei den obigen Versuchen eingehaltenen Bedingungen bei starker Platinierung sich reichlich Ozon bildete, wenn man neutrale Lösungen elektrolysierte, während dies bei alkalischen Lösungen nicht der Fall war; das ist gerade die umgekehrte Erscheinung wie man sie an glatten Anoden beobachtet.

Es sei schieflich noch erwähnt, daß an stark platinieren Elektroden sich auch das Perchlorat nur in sehr geringer Menge bildet. Bei der Elektrolyse von Natriumchloratlösungen (50 g NaClO_3 in 100 ccm) betrug an glatter Anode die Ausbeute an Perchlorat 95%, an stark platinierter aber nur 19%.

Ob in allen diesen Fällen nur die Verminderung des Anodenpotentials für die Erscheinungen maßgebend ist, oder ob die Plati-

¹ a. a. O.

nierung einen besonderen störenden Einfluss auf die an glatten Anoden sich abspielenden Vorgänge ausübt, muß dahingestellt bleiben.

III. Schlufs.

Bei Erörterung der vorstehend mitgeteilten Beobachtungen sind die Erscheinungen wiederholt mit den von OETTEL wie von HABER und GRINBERG gefundenen Thatsachen verglichen worden. Die Ergebnisse WOHLWILL's aber konnten nur zum Teil herangezogen werden, da die von ihm gewählten Versuchsbedingungen von den meinigen zu verschieden waren.

Es erübrigt daher zum Schlusse nur noch, auch diese mit den obigen in Beziehung zu setzen.

WOHLWILL hat, wie mehrfach hervorgehoben, in erster Linie dargethan, daß auch in schwach alkalischen Chlornatriumlösungen erst dann eine merkliche Elektrolyse eintritt, wenn die Spannung an den Elektroden etwa 2.0 Volt beträgt. Bei dieser tritt unter den erwähnten Bedingungen die Entladung von Cl-Ionen ein, welche dann ihrerseits zunächst Hypochlorit bilden. Damit sind die im ersten Teil dieser Arbeit erörterten sekundären Vorgänge eingeleitet.

Aber auch unterhalb 2.0 Volt beobachtete WOHLWILL bei einer normal alkalischen Chloridlösung (20 g NaCl in 100 ccm) die Bildung von Chlorsauerstoffsalzen, und zwar sogar unterhalb der für die Entladung von Hydroxyl notwendigen Spannung von 1.68 Volt.

Diese Thatsache führt er zurück auf eine Oxydation der in der Lösung vorhandenen Cl-Ionen durch die \bar{O} -Ionen, deren Entladungspunkt nach NERNST und GLASER¹ bei 1.08 Volt liegt.

In der That lassen auch diese Beobachtungen keine andere Deutung zu, und man hat hier eine primäre Hypochloritbildung vor sich. Diese hat jedoch stets nur einen sehr geringen Umfang und dürfte ganz zurücktreten, sobald bei Spannungen über 2 Volt die Entladung von Cl-Ionen Platz greift. Praktisch wird daher in der That nur eine sekundäre Entstehung von Hypochlorit in Betracht kommen.

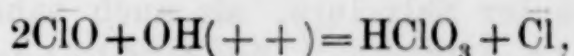
Weiter stellte WOHLWILL fest, daß eine schwach alkalische Chloridlösung, welche kleine Mengen von Hypochlorit enthält, ober-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 30.

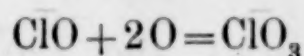
halb des Entladungspunktes der Hydroxylionen einen viel lebhafteren Stromdurchgang aufwies, als ohne einen solchen Zusatz.

Einen für die Entladung von ClO-Ionen charakteristischen Knickpunkt der Zersetzungskurve für besagte Lösung konnte er nicht auffinden, und er folgert daraus, daß die ClO-Ionen, ehe sie entladen werden, der anodischen Oxydation unterliegen, ohne selbst an der Entladung teilzunehmen.

Diese primäre Oxydation der Anionen des Hypochlorits habe ich oben wiederholt nachgewiesen und ihre Bedeutung erörtert. Ob sie, wie WOHLWILL annimmt, im Sinne der Gleichung



oder, wie oben angeführt, nach der Gleichung



verläuft, ist schwer mit Sicherheit zu entscheiden. Die Thatsache, daß sie auch in neutraler Hypochloritlösung auftritt, spricht mehr zu Gunsten der letzteren Auffassung.

Außer durch diesen Vorgang ist aber das Hypochlorit noch durch eine unmittelbare Entladung seiner Anionen an der Anode bei der Elektrolyse beteiligt. Das wurde oben eingehend erwiesen. Wenn WOHLWILL dies nicht bemerken konnte, so zeigt das nur, daß bei sehr niedriger Stromdichte, wie er sie anwandte, ClO-Ionen leichter primär oxydiert als entladen werden. Daß aber ihr Entladungspunkt unter demjenigen des Chlors liegen mußte, wurde oben bewiesen.

Der primären Oxydation von ClO-Ionen im Sinne seiner oben angeführten Gleichung schreibt WOHLWILL die Chloratbildung in alkalischen Lösungen zu. Die Begünstigung derselben durch steigendes Anodenpotential führt er auf gesteigerte Chlorentladung und dadurch vermehrte Hypochloritbildung an der Anode zurück. Diese Auffassung hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der oben erörterten Möglichkeit, die gesteigerte Chloratbildung durch die in stärker alkalischen Lösungen besonders hohe Konzentration des Hypochlorits dicht an der Anode zu erklären. Daß sie aber keineswegs zwingend ist, wurde oben klargelegt.

Es liefs sich weder die HABER'sche Vorstellung von einer unmittelbaren Vereinigung von Chlor und Hydroxyl im Momente der Entladung, noch die Annahme von der Hand weisen, daß ein der primären Hypochloritbildung ähnlicher, an hohes Anodenpotential

gebundener Vorgang statthat, bei welchem anodischer Sauerstoff die in der Lösung vorhandenen Cl^- -Ionen zu Chlorat oxydiert.

Ob der eine oder der andere der letzterwähnten Vorgänge neben der ohnedies schon vorhandenen, durch die Perchloratbildung noch erhöhten Mannigfaltigkeit der anodischen Erscheinungen bei der Alkalichloridelektrolyse wirklich in Betracht zu ziehen ist, muß der Entscheidung späterer Experimentaluntersuchungen vorbehalten bleiben.

Mir scheint es jedoch möglich auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials, die Entstehung der Chlorsäure bei der Elektrolyse sowohl verdünnter Salzsäure, als auch saurer, neutraler und alkalischer Alkalichloridlösungen durch folgende vier Gleichungen einheitlich und erschöpfend zu deuten:

1. $\text{Cl}^- + 3\text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$,
2. $\text{ClO}^- + 2\text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$,
3. $\text{Cl}^- + 3\text{O} = \text{ClO}_3^-$,
4. $\text{ClO}^- + 2\text{O} = \text{ClO}_3^-$.

Danach ist die Chlorsäure da, wo ClO^- -Ionen nicht existenzfähig sind, also in verdünnter Salzsäure nach Gleichung 3, in allen anderen Fällen nach allen vier Gleichungen entstanden zu denken, zwar so, daß da, wo keine reichliche Sauerstoffentwicklung stattfindet, also in schwach sauren, neutralen und schwach alkalischen Chloridlösungen die sekundäre Chloratbildung im Sinne der Gleichung 1 und 2 vorwiegt, während bei gebotener reichlicher Sauerstoffentwicklung, wie sie in stärker alkalischen Lösungen auftritt, die durch die Gleichungen 3 und 4 gekennzeichnete primäre Chloratbildung in den Vordergrund tritt.

Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1899.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

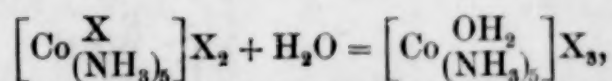
XX. Mitteilung.

Über rhodanatokobaltiake und strukturisomere Salze.

Experimentell bearbeitet von

H. MÜLLER, R. KLIEN und F. BRÄUNLICH.

Die Zahl der Säuren, deren in direkter Bindung mit dem Kobaltatom von Kobaltammoniaksalzen stehenden Radikale — X' in nachstehender Formel, $\left[Co_{(NH_3)_5}^{X'}\right]X_2$ — in wässriger Lösung in der ursprünglichen Verkettung mit Zentralatom verbleiben, d. h. weder elektrolytisch abdissoziiert werden, noch unter Bildung von Aquoverbindungen,



in indirekte Bindung gedrängt werden, ist beschränkt.

Von den bis jetzt in den Kreis der Untersuchung gezogenen einbasischen Säuren HNO_2 , HCl , HBr , HJ , HNO_3 , kommt diese Eigenschaft in vollem Mafse bekanntlich nur der salpetrigen Säure zu, nicht aber den Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure; die zweibasischen Säuren, H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , $H_2C_2O_4$, schliessen sich in ihrem Verhalten im grofsen und ganzen der salpetrigen Säure an, obwohl bei einigen derselben, so z. B. bei der Schwefelsäure, eine zwar nur schwach ausgeprägte, aber doch nachweisbare Tendenz zur Ionisierung zu konstatieren ist.

Das Studium der Stereoisomerie bei Kobaltammoniakverbindungen verlangt aber nun ein reiches Material an Verbindungen, deren

Moleküle solche nicht dissoziierenden Säurereste enthalten, da nur bei Verbindungen dieser Art das Auftreten stabiler Stereoisomeren zu erwarten ist. Das letztere bedarf zwar noch insofern einer Einschränkung, als Verbindungen des Typus $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{X}$, entsprechend den räumlichen Vorstellungen, höchstwahrscheinlich nur dann in Stereoisomeren werden auftreten können, wenn die beiden direkt mit dem Kobaltatom verbundenen Radikale X unabhängig von einander ihre Plätze in den räumlichen Stellungen des Oktaeders werden einnehmen können, was der Natur der Sache nach, wenn X_2 durch eine zweibasische Säure repräsentiert wird, nicht der Fall sein kann.

Es ergibt sich hieraus ohne weiteres, daß, wenn das Studium der räumlichen Isomerie in der Kobaltiakreihe auf breiterer Basis durchgeführt werden soll, man sich nach einbasischen Säuren wird umschauen müssen, die sich in dem erörterten Verhalten der salpetrigen Säure anschließen. Wir haben in der Rhodanwasserstoffsäure eine in dieser Hinsicht sehr wertvolle Verbindung erkannt, die, wie sich schon aus den bis jetzt gewonnenen Resultaten ergibt, in vielen ihrer Verbindungen in Bezug auf Stabilität der Bindung nichts zu wünschen übrig läßt, andererseits aber Isomerieerscheinungen zeitigt, die bis jetzt in der anorganischen Chemie nicht beobachtet worden sind und die dem Gebiet der Strukturisomerie angehören. Die neuen Erscheinungen sind, wie wir sehen werden, sehr geeignet, in gewissen Fragen der Tautomerie eine Rolle zu spielen.

Es sind bis jetzt vier Rhodanatokobaltiakreihen eingehender untersucht worden, nämlich: Rhodanatopentamminsalze, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$,

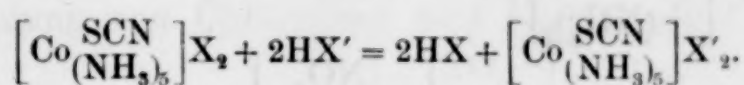
Nitritorhodanatotetramminverbindungen, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right] \text{X}$, u. zwei isomere

Reihen von Dirhodanatodiäthylendiaminverbindungen, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{SCN})_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{X}$.

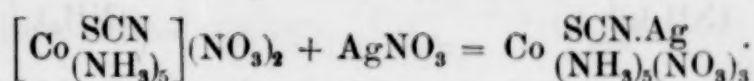
Die Rhodanatopentamminsalze werden durch Einwirkung von Rhodankalium auf konzentrierte, heisse Lösungen von Aquopentamminsalzen gewonnen: $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_3 + \text{KSCN} = \text{KX} + \left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{SCN} \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$.

Das hierzu geeignetste Pentamminsalz ist das Sulfat. Als erstes Produkt erhält man schwarzgrün gefärbte Salze, über deren Natur wir trotz vieler Analysen nicht haben ins Klare kommen können; wahrscheinlich liegen Additionsprodukte der zahlreichen Zersetzungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure an das Rhodanatosalz vor,

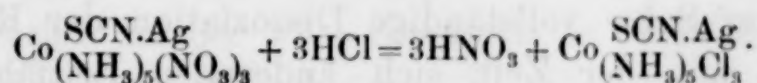
worauf auch die reichlichere Bildung derselben bei Gegenwart von Mineralsäuren hinweist. Schon beim Umkrystallisieren aus Wasser zersetzen sich diese dunkelgrünen bis schwarzen Verbindungen, und man erhält aus den Lösungen Rhodanatopentamminsalze, von denen das Sulfat sich durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Der Rhodanrest dissoziiert in diesen Verbindungen auch in verdünnter wässriger Lösung nicht ab, so daß die charakteristischen Reaktionen der Rhodanionen (Eisenchloridfärbung etc.) nicht zu beobachten sind; durch Versetzen der Salzlösungen mit Mineralsäuren bleibt der Rhodanrest ganz intakt, während die anderen Säurereste Substitution erleiden.



Ganz eigentümlich verhalten sich auch die Rhodanatosalze gegenüber Silbersalzen; sie addieren dieselben unter Bildung schwerlöslicher Verbindungen, die sich als Niederschläge beim Versetzen der Lösung des Rhodanatosalzes mit einem Silbersalz, z. B. mit Silbernitrat, absetzen.



Das Silber ist in diesen Verbindungen äusserst fest gebunden; durch Verreiben mit Salzsäure entsteht kein Chlorsilber, sondern es werden die Nitratgruppen unter Bildung einer neuen Verbindung durch Chlor ersetzt:



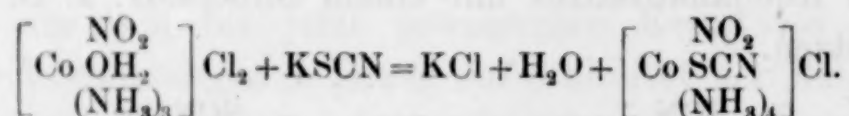
Das ganze Verhalten dieser Silberverbindungen weist darauf hin, daß das Silber an den Rhodanrest gekettet ist; für die Auffassung dieser Additionsprodukte ergibt sich als einfachster Ausdruck die Formel $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{SCN}.\text{Ag} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right) (\text{NO}_3)_3$. In dieser Formel nimmt das Rhodansilbermolekül, welches als nicht dissoziierende Verbindung dem Ammoniak vergleichbar ist, die Stelle eines Ammoniakmoleküls in den Hexamminsalzen ein und der Molekülbau dieser interessanten Substanzen läßt in charakteristischer Weise die von uns schon so oft hervorgehobene Konstitutionsanalogie zwischen Metallammoniaken und Doppelsalzen hervortreten. Die Weiterentwicklung und Begründung der in obiger Formel ausgedrückten Möglichkeit, daß ein komplexes Radikal gleichzeitig verschiedene Funktionen ausüben

kann, was durch folgende Schreibweise: $\text{Ag}(\text{NCSCo}(\text{NH}_3)_5)(\text{NO}_3)_3$ vielleicht noch deutlicher zum Ausdruck kommt [nach der Seite des Silberatoms erscheint das komplexe Radikal als Säureradikal, nach der Seite der $(\text{NO}_3)_3$ -Gruppen als basisches Radikal], soll an der Hand zahlreicher Beispiele in einer späteren Mitteilung eingehend dargelegt werden.

Auch mit Quecksilberchlorid scheint man in einzelnen Fällen ähnliche Verbindungen zu erhalten wie mit Silbernitrat.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung der Nitritorhodanatokobaltiaksalze, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{SCN} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right] \text{X}$, verwendet man am besten das Chloro-

nitritotetramminkobaltchlorid, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$, welches durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Rhodankalium und nachherigem Versetzen mit Salzsäure in das Chlorid der neuen Reihe übergeführt wird.



Die Rhodangruppe befindet sich in diesen Verbindungen primär in ähnlich fester Bindung, wie in den vorhergehend erörterten Rhodanatopentamminsalzen, erweist sich aber gegenüber längerer Einwirkung von Wasser doch weniger widerstandsfähig. Wenn auch nur sehr langsam, so erfolgt doch bei genügend langem Stehen der Lösung der Salze vollständige Dissoziation der Rhodangruppe, wie aus der mit der Zeit sich ändernden Leitfähigkeit dieser Lösung geschlossen werden kann. Diese geringere Bindefestigkeit des Rhodanrestes in den Rhodanonitritotetramminsalzen ist in diesem Falle wohl zum Teil der Anwesenheit der Nitritgruppe zuzuschreiben, die bekanntlich auch in den Dinitrotetramminsalzen die Bindefestigkeit einer Nitritgruppe in bedeutendem Maße schwächen kann. Es liegt jedoch noch eine andere Ursache dem verschiedenen Verhalten der Rhodangruppen in diesen Verbindungen zu Grunde, auf die wir noch zu sprechen kommen werden.

Überraschend mag auch hier wieder die Thatsache erscheinen, daß beim Versetzen einer Lösung des Nitritorhodanatotetramminchlorids mit Silbernitrat kaum eine Spur von Chlorsilber entsteht, vielmehr ein gelbbraunes Präzipitat gebildet wird, welches aus ammoniakalischer Lösung mit Salpetersäure umgefällt werden kann,

und dem folgende Formel $\left[\begin{array}{c} \text{SCN} \cdot \text{Ag} \\ \text{Co NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_3 \end{array}$ zukommt; beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung zerlegt; es scheidet sich Chlorsilber ab und Nitritorhodanatotetramminkobaltnitrat geht in Lösung.

Die Bildung solcher primärer Silberadditionsverbindungen mag auch die Ursache dafür sein, daß man aus Rhodanonitritotetramminchlorid beim längeren Schütteln mit Silberoxyd nicht die entsprechende freie Base, $\left[\begin{array}{c} \text{SCN} \\ \text{Co NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{OH}$, erhält, sondern daß dabei unter Abscheidung von Chlorsilber und Rhodansilber die Base der Nitritoaquotetramminkobaltreihe, $\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{Co OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{OH})_2$, gebildet wird.

Durch Einwirkung von Rhodankalium auf Dichlorodiäthylen-diaminkobaltchlorid, $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{Cl}$, und Eindampfen mit Salzsäure erhält man ein Gemisch der Chloride zweier verschiedener Dirhodanato-diäthyldiaminkobaltsalzreihen, $\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{SCN})_2 \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{Cl}$; je nach den Bedingungen ist das Mengenverhältnis der beiden Chloride verschieden.

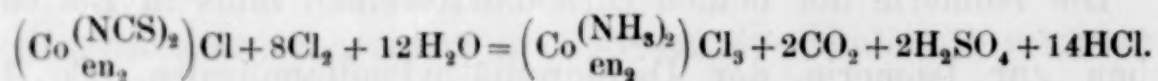
Die Salze der beiden Verbindungsreihen unterscheiden sich durch ihre abweichenden physikalischen Eigenschaften, so durch verschiedene Löslichkeit, Farbe, Krystallgestalt etc.; sie zeichnen sich durch eine eminente Krystallisationsfähigkeit aus und stellen gelbrot bis dunkelrot gefärbte Körper dar, die auch in chemischer Beziehung in mancher Hinsicht verschieden sind. So konnte z. B. von der einen Reihe nur ein saures Sulfat erhalten werden, während von der anderen nur ein neutrales Sulfat gewonnen wurde. In der einen, schwerlöslichen Salzreihe werden durch stärkere Einwirkung von Mineralsäuren die Rhodangruppen ziemlich leicht angegriffen, während dies in der leichtlöslichen Reihe nicht der Fall ist, in dieser jedoch die Rhodanreste beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniak zum Teil verdrängt werden können.

Die Isomerie der beiden Dirhodanatoreihen muß in Beziehung stehen zur Isomerie der Dichlorodiäthyldiaminsalze, $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{X}$, (Praseo- und Violeoreihe). Dies ergibt sich aus einer Anzahl vergleichender Versuche, die gezeigt haben, daß aus den 1.2-Dichlorodiäthyldiaminsalzen (Violeo-) nur eine Dirhodanatoreihe, die so-

genannte leichtlösliche, gewonnen werden kann, während aus den 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen um so mehr Salz der schwerlöslichen Verbindungsreihe entsteht, in je konzentrierter Lösung der Umsatz mit Rhodankalium vor sich geht. Unter denjenigen Bedingungen, unter denen einer primären Umwandlung der 1.6-Dichlorosalze in die 1.2-Salze möglichst vorgebeugt wird, entsteht somit die größte Menge des schwerlöslichen Dirhodanatosalzes. Es ist somit große Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß in der leichtlöslichen Salzreihe Verbindungen der 1.2-Reihe (Violeo-), in der schwerlöslichen solche der 1.6-Reihe (Praseo-) vorliegen. Doch damit werden nicht alle abweichenden Eigenschaften der beiden Verbindungsreihen aufgeklärt; diese werden nur dann verständlich, wenn dieselben sich nicht nur in ihrer Konfiguration, sondern auch in ihrer Konstitution unterscheiden!

Wenn man von Derivaten der Rhodanwasserstoffsäure spricht und nicht dissoziierende Verbindungen ins Auge faßt, so wird sich die Frage aufwerfen, welcher der beiden tautomeren Grundformen der Rhodanwasserstoffsäure, $N \equiv C - S.H$ und $HN = C = S$, diese, der Konstitution nach eindeutigen Verbindungen entsprechen, ob den Rhodanestern oder den Senfölen.

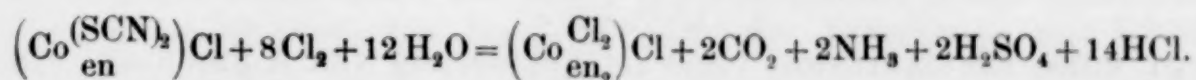
Eine Beobachtung, die gelegentlich der Untersuchung des leichtlöslichen Dirhodanatochlorids von Herrn F. BRÄUNLICH gemacht wurde, hat den Schlüssel zur Lösung dieses Problems bei den von uns untersuchten Verbindungen geliefert. Bei der Einwirkung von Chlor auf das betreffende Chlorid zeigte es sich, daß dieses Reagens die Rhodanatoverbindungen mit großer Energie angreift; es tritt Oxydation ein. Das Resultat der Einwirkung ist eine stark saure, gelbe Lösung, aus der in quantitativer Ausbeute Diammindiäthylendiaminkobaltsalz erhalten wird, $\left[Co_{en_2}^{(NH_3)_2}\right]X_3$. Es sind somit die Rhodanreste wegoxydiert worden, wobei die Stickstoffatome derselben als Ammoniak in direkter Bindung mit dem Kobaltatom zurückgeblieben sind.



Diese Thatsache hat für die Konstitution der leichtlöslichen Dirhodanatoreihe dieselbe Bedeutung, wie die bekannte Bildung von Aminen für die Konstitution der Isocyansäureester und der Senföle, d. h. diese

Verbindungen sind folgendermaßen: $\left[\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagdown \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \text{(en)}_2 \end{array} \right] \text{X}$, zu schreiben;

die Rhodanreste sind mittels ihrer Stickstoffatome an das Kobaltatom gebunden. Nach diesem Ergebnis durfte man gespannt sein, was die Salze der damit isomeren Dirhodanatoreihe bei der Einwirkung von Chlor für Produkte erzeugen würden. Wir hofften auf diese Weise zur stereoisomeren Hexamminreihe zu gelangen; das Resultat war jedoch ein ganz anderes; als einziges Reaktionsprodukt der gleichfalls energisch verlaufenden Oxydation wurde Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid erhalten. Während also bei den Verbindungen der ersten Reihe die Rhodanreste bei der Oxydation Ammoniak zurücklassen, tritt Ähnliches hier nicht ein, sondern es werden die Rhodanreste vollständig wegoxydiert.



Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß dieses verschiedene Verhalten bedingt wird durch eine abweichende Konstitution der beiden Rhodanatosalzreihen. Der Unterschied ist von derselben Natur, wie derjenige zwischen Senfölen und Rhodanestern, welche letzteren bei Spaltungsreaktionen in Merkaptane übergehen. In der schwerlöslichen Dirhodanatoreihe sind die Rhodangruppen mit ihrem

Schwefelatom an das Kobaltatom gebunden, $\left[\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{S}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \text{S}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{X}$, und

infolgedessen werden bei der Oxydation die Rhodankomplexe vollständig herausgenommen.

Es scheint diese letztere Bindungsweise des Rhodanradikals in Salzen die bevorzugte, oder besser gesagt, die häufiger auftretende zu sein, wenn man aus dem bis jetzt gewonnenen, noch spärlichen Versuchsmaterial Schlüsse zu ziehen berechtigt ist. Es sind in dieser Hinsicht noch Repräsentanten von vier verschiedenen Verbindungsklassen untersucht worden, und zwar: die vorher beschriebenen Rhodanatopentamminsalze, $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{SCN} \\ \text{(NH}_3\text{)}_5 \end{array} \right] \text{X}_2$, die Nitritorhodanatotetr-

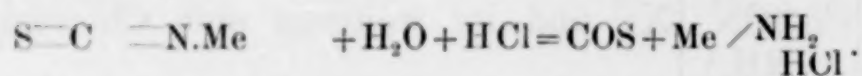
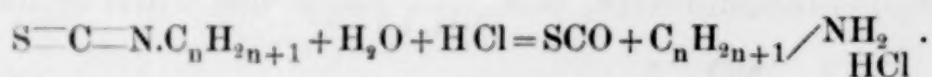
amminsalze, $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SCN} \\ \text{(NH}_3\text{)}_4 \end{array} \right] \text{X}$, und im weiteren eine Chlororhodanato-

diäthylendiaminreihe, $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{SCN} \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{X}$, endlich Oxalatorhodanatotriammin-

kobalt, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ \text{SCN} \\ (\text{NH}_3)_3 \end{smallmatrix} \right]$. Von diesen Verbindungen erwiesen sich nur die Salze einer Reihe als Derivate der Isorhodanwasserstoffsäure, d. h. den Rhodanrest durch Stickstoff gebunden enthaltend, und zwar die Rhodanatopentamminsalze. Durch Oxydation mit Chlor in wässriger Lösung gehen diese Körper in Hexamminsalz über. Aus den Rhodanonitritotetramminsalzen erhält man dagegen Chlornitritotetramminsalze, aus den Chlorrhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzen die entsprechenden Dichlorverbindungen, und aus dem Rhodanatooxalatotriamminkobalt Oxalatoaquotriamminkobaltsalz, in Hauptmenge das schwerlösliche Sulfat. Erinnern wir uns noch der früher durchgeführten Oxydation des sogenannten REINECKE'schen Salzes, $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{SCN})_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right] \text{K}$, die auch unter völligem Austritt eines Rhodanrestes, ohne Zurücklassung von Ammoniak erfolgt, und schliessen wir die von mir konstatierte Thatsache an, daß Kaliumplatinrhodanid, $\text{Pt}(\text{SCy})_6\text{K}_2$, durch Chlor leicht oxydiert wird unter Bildung von Kaliumplatinchlorid, so kommen wir zum Schluss, daß die Rhodansalze in der Regel normale Struktur besitzen.

Aus der Gesamtheit obiger Versuche ergibt sich folgendes Bild für die Konstitutionsverhältnisse der Rhodansalze.

Der tautomeren Rhodanwasserstoffsäure, $(\text{S}=\text{C}=\text{NH} \rightleftharpoons \text{HS}-\text{C}=\text{N})$, entsprechen nicht nur zwei Reihen Ester, normale Rhodanester und Senföle, sondern auch zwei Reihen elektrolytisch nicht dissoziierender Salze: Rhodanate und Isorhodanate. Die Konstitution derselben läßt sich bei denjenigen Metallen, die gegen Säure beständige Metallammoniumsalze bilden, durch Oxydation leicht ermitteln. Die Isorhodanate geben in Analogie zur Bildung von Alkylaminen aus Senfölen durch hydrolytische Spaltung, bei der Oxydation Metallammoniumsalze; die normalen Rhodanate werden dagegen unter Abspaltung des Rhodanrestes zerlegt. Die beiden Reaktionen finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



Die Dirhodanatodiäthylendiaminsalze sind die ersten strukturierten Salze, deren Isomerie bedingt wird durch verschiedenartige

Bindung von Metallatomen und sie repräsentieren die ersten Tatsachen, die auf die Existenz verschieden konstituierter Salze als Derivate derselben tautomeren Säure hinweisen.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß, analog der Umwandlung der gewöhnlichen Rhodanester in Senföle, auch die Dirhodanatodiäthylendiaminverbindungen in Diisorhodanatoverbindungen übergeführt werden können; die Umwandlung erfolgt beim Eindampfen der wässerigen Lösung. Wenn vielleicht hierbei noch gleichzeitig stereomere Umbildungen Platz greifen und die Reaktion sich dadurch etwas kompliziert, so bleibt sie doch im Prinzip der Umwandlung der Rhodanester in Senföle vollständig analog, denn die Dirhodanatokörper entstehen direkt aus den Dichlorosalzen, wenn man die Bedingungen so wählt, daß direkter Umsatz stattfindet, analog wie Rhodanester durch Umsatz von Jodalkylen mit Rhodansalzen entstehen, und die direkt entstandenen Rhodanate sind unbeständig und wandeln sich in Isorhodanate um, wie die Rhodanester in Senföle.

Über die Ursachen, die für die Strukturverschiedenheit der Rhodansalze bedingend sind, läßt sich bis jetzt nicht viel aussagen. In den Dirhodanatodiäthylendiaminsalzen spielt wahrscheinlich die räumliche Lagerung der Rhodanreste eine maßgebende Rolle, denn es ist uns trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, unter den Bedingungen, unter denen aus 1.6-Dichlorosalzen in bester Ausbeute Dirhodanatosalz entsteht, dasselbe aus 1.2-Dichlorosalz zu erhalten; es entstand stets quantitativ Diisorhodanatosalz. Es wäre ein solcher Einfluß auch nicht überraschend, denn berücksichtigt man, daß bei der Bildung der 1.2-Verbindungen (leichtlösliche Reihe) die beiden eintretenden Rhodangruppen in nahe Beziehung — gleichsam in Orthostellung — zu einander gelangen, so erscheint eine gegenseitige Beeinflussung in ihrer Struktur sehr wohl verständlich.

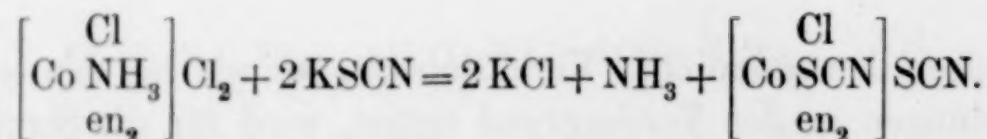
Außer den räumlichen Verhältnissen, wie sie bei den erörterten Verbindungen in den Vordergrund treten, wird für die Struktur der in ein Metallammoniakradikal eintretenden Rhodangruppen die Natur der schon an das Metallatom geketteten Gruppen von ausschlaggebender Wirkung sein. Aus den Aquopentamminsalzen entstehen, wie wir gesehen haben, Isorhodanatopentamminsalze, während in

den anderen bis jetzt untersuchten und oben näher bezeichneten Fällen nur Rhodanatoverbindungen gewonnen werden konnten.

Für die Chemie der Kobaltammoniake im allgemeinen hat der Abbau der Isorhodanatokobaltiake zu Verbindungen, in denen der Stickstoff des Rhodanrestes als Ammoniak in Bindung mit dem Metallatom zurückbleibt, eine erhöhte Bedeutung. Es wird nämlich durch diesen Übergang zum ersten Male vollkommen einwandfrei bewiesen, daß diese Ammoniakmoleküle in den komplexen Radikalen dieselben Stellen einnehmen, wie die direkt an die Metallatome geketteten Säurereste. Man ist infolgedessen befugt, von einer direkten Substitution des Ammoniaks durch Säurereste, und umgekehrt, in dem Sinne zu sprechen, daß im engeren Molekülgebäude des komplexen Radikals die Säureradikale und Ammoniakgruppen sich gegenseitig ersetzen können und ihr verschiedener chemischer Wert nur in einer Änderung der Valenz des komplexen Radikals zum Ausdruck kommt.

Bekanntlich sind solche direkte Ersatzreaktionen, wie sie durch die oben erörterten Thatsachen gegeben werden, bei Kobaltammoniakverbindungen noch sehr selten, und es mag deshalb auch die folgende Beobachtung, die in ihrer Art wohl allein dasteht, in dieser Beziehung Interesse erregen.

Ausgehend von Chlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Co NH}_3 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$, erwarteten wir, durch Einwirkung von Rhodankalium zu der entsprechenden Rhodanatoreihe, $\left[\begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{Co NH}_3 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$, zu gelangen. Es war dies jedoch unmöglich; schon in der Kälte verdrängt der Rhodanrest das Ammoniak und es entsteht Chlororhodanatodiäthylendiaminsalz,



Es wird also nicht das intraradikale Chlor durch den Rhodanrest ersetzt, sondern das in den Kobaltammoniakverbindungen so außerordentlich fest gebundene Ammoniak!

Die eingehendere Untersuchung der Salze der Rhodanwasserstoffsäure verspricht noch in verschiedener Richtung wertvolle Resultate zu ergeben, und ich hoffe, darüber bald Ausführlicheres berichten zu können.

I. Isorhodanatopentamminsalze, $\left(\text{Co}^{\text{NCS}}_{(\text{NH}_3)_5}\right)\text{X}_2$.
(H. MÜLLER.)

Zur Darstellung dieser Verbindungsreihe geht man von den Aquopentamminsalzen, $\left(\text{Co}^{\text{OH}_2}_{(\text{NH}_3)_5}\right)\text{X}_3$ aus. Aquopentamminchlorid giebt z. B. beim Erhitzen mit Rhodankalium Isorhodanatopentamminchlorid; da das letztere aber schwer löslich ist, so kann es nur mit Mühe von dem gleichzeitig sich bildenden Chloropentamminchlorid befreit werden; die Reinigung des aus Aquopentamminnitrat entstehenden Isorhodanatopentamminnitrats bietet ähnliche Schwierigkeiten. Praktisch am vorteilhaftesten gestaltet sich die Darstellung der Isorhodanatopentamminsalze, wenn man von Aquopentamminsulfat ausgeht.

Isorhodanatopentamminkobaltsulfat,
 $\left(\text{Co}^{\text{NCS}}_{(\text{NH}_3)_5}\right)\text{SO}_4 + 2\text{aq.}$

Wenn Lösungen von Rhodankalium auf solche von Aquopentamminsulfat in der Wärme einwirken, so entstehen beim Abkühlen verschiedene Produkte. Es bildet sich in der Regel innerhalb der ersten Stunden eine Kruste grünschwärzer bis pechschwarzer, glänzender Krystalle; hierauf setzt sich ein gelbes Pulver in nicht großer Menge ab, welches wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt von Rhodanwasserstoff ist. Beim Konzentrieren der Mutterlauge erhält man tafelförmig ausgebildete, gelbrote Krystalle.

Um die Bedingungen, unter denen die einzelnen Produkte in vorwiegender Menge entstehen, kennen zu lernen, gelangte folgende Reihe vergleichender Versuche zur Ausführung.

30 gr Aquopentamminsulfat und wechselnde Mengen von Rhodankalium wurden unter folgenden Bedingungen zur Einwirkung gebracht.

	Rhodan- kalium g	Gelöst in Wasser ccm	Erhitzt	
			während	auf
I	30	600	1 Std.	90° C.
II	30	240	1 „	90° C.
III	30	120	1 „	80° C.
IV	30	225	1 „	70° C.
V	30	180	1/4 „	70° C.
VI	30	90	1 „	70° C.
VII	60	300	1/2 „	90° C.
VIII	45	300	1/2 „	90° C.
IX	43.5	300	1/2 „	90° C.
X	42	240	1 „	90° C.
XI	15	600	1 „	90° C.
XII	15	300	1/2 „	90° C.

Versuche I—VI gaben einen dunkelroten, pulverigen Körper, der mit braunschwarzen bis ganz schwarzen Krystallen vermischt war. Bei den Versuchen VII—X wurden grüne bis schwarze Körper erhalten, die sich beim Umkrystallisieren aus Wasser in gelbrotes Isorhodanatopentamminsulfat verwandelten.

Bei Versuch XI und XII entstand kein schwarzes Salz, sondern es bildete sich direkt Isorhodanatopentamminsulfat.

Es ergibt sich hieraus, daß die angewendete Menge Rhodankalium für die Natur der Endprodukte das Bestimmende ist.

Für die Darstellung des Isorhodanatopentamminsulfats können mit Vorteil die unter XI und XII angegebenen Reaktionsbedingungen eingehalten werden, wobei folgendermaßen vorzugehen ist:

15 g Aquopentamminsulfat werden mit 400 ccm Wasser nach Zusatz von ca. 30 Tropfen konzentrierter Essigsäure gelinde erwärmt und die Flüssigkeit, welche noch ungelöstes Pentamminsulfat suspendiert enthält, mit einer Lösung von 15 g Rhodankalium in 200 ccm Wasser versetzt. Die resultierende, intensiv gelbrot gefärbte, klare Lösung wird nunmehr bis auf 90° erwärmt und unter häufigem Umrühren während einer Stunde auf dieser Temperatur erhalten; hierauf wird abfiltriert und das Filtrat nach abermaligem Zusatz einiger Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingedampft.

Nach dem Abkühlen erscheint die Flüssigkeit vollständig von den gelbroten, metallisch glänzenden Blättchen der Isorhodanato-

verbindung erfüllt, welche abgesaugt, mit einem Gemisch von Wasser und Alkohol gewaschen und aus reinem Wasser umkrystallisiert werden. Die Mutterlaugen liefern beim weiteren Eindampfen noch reichliche Mengen der Verbindung, da die Bildung dieses Salzes in quantitativer Weise erfolgt, sofern bei seiner Darstellung durch Zusatz von Essigsäure für schwach saure Reaktion der Lösung gesorgt ist. Im anderen Falle tritt unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak vollständige Zersetzung ein.

Das Isorhodanatopentamminkobaltsulfat krystallisiert in Form vierseitiger, prächtig metallisch glänzender, dünner Blättchen von gelbroter Farbe, welche beim Entstehen aus nicht zu konzentrierter Lösung bis $\frac{1}{2}$ cm im Durchmesser messen und rosettenförmig zu Gruppen mit einander verwachsen sind. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser und verwittert beim längeren Liegen an der Luft, fast vollständig aber beim Aufbewahren über Schwefelsäure, indem es zu einem mattgelbrotten Pulver zerfällt. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, bei weitem leichter in warmem löslich; die wässerige Lösung, welche durch Alkohol sofort und vollständig in Form kleiner, blaßroter Blättchen gefällt wird, zeigt folgende Reaktionen:

Konzentrierte Salzsäure, desgleichen Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure geben auch in stark verdünnten Lösungen vollständige Fällung der entsprechenden Salze in Form von hellgelbroten, schweren, krystallinischen Niederschlägen; konzentrierte Essigsäure fällt nach kurzem Stehen eine Verbindung in dünnen, blaßroten Nadelchen, welche mit einander zu vielstrahligen Gebilden vereinigt sind. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erhält man schwarze Niederschläge von Kobaltsulfid; Kalilauge zersetzt in der Hitze unter Abscheidung eines dunkelbraunen, flockigen Niederschlages; Kaliumbichromat giebt eine orangegelbe, kleinkrystallinische Fällung; Quecksilberchlorid erzeugt gelblichweifse Krystalle; Silbernitrat ein flockig gelbes Silbersalz, das aus Wasser umkrystallisiert werden kann; Ferricyankalium giebt einen braunroten, pulverigen Niederschlag, Ferrocyanalium erst nach längerem Stehen einige Flocken.

Siliciumfluorwasserstoffsäure fällt sofort und vollständig eine Verbindung aus in hellroten, dünnen Blättchen, Borfluorwasserstoffsäure ein schweres, scharlachrotes Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop aus derben, zu regelmäfsig vier- oder sechsstrahligen Sternen vereinigten Krystallen besteht.

Ferrichlorid erzeugt eine rotgelbe Färbung, die jedoch gelblicher ist, als diejenige mit Rhodansalzen.

Lufttrockenes Salz gab bei der Analyse folgende Daten:

0.9986 g	Substanz verloren über H_2SO_4	0.0904 g.
0.3318 g	„ „ bei 3 stünd. Erhitzen auf 110°	0.0336 g.
0.0442 g	„ gaben	0.0205 g $CoSO_4$.
0.0304 g	„ „	0.0142 g „
0.0318 g	„ „	0.0148 g „
0.1124 g	„ „	0.0526 g „
0.1058 g	„ „	0.0496 g „

Bei der Schwefelbestimmung nach CARIUS gaben

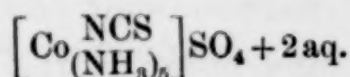
0.0426 g	Substanz	0.0597 g	$BeSO_4$.
0.3169 g	„	0.4488 g	„

Bei der direkten Fällung des Salzes mit Baryumchlorid gaben

0.2252 g	Substanz	0.1580 g	$BaSO_4$.
----------	----------	----------	------------

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten

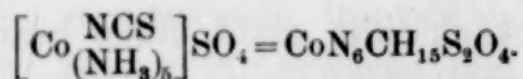
0.0548 g	Substanz	12.2 ccm	N (14° C. und 722 mm).
0.1500 g	„	36.2 ccm	N (13° C. und 714 mm).



Berechnet:		Gefunden:				
H ₂ O	= 10.75 %	9.05	10.12	%		
Co	= 17.81 „	17.76	17.89	17.82	17.81	17.84 %
S	= 19.12 „ (nach CARIUS)	19.24	19.28	%		
S	= 9.57 „ (direkt fällbar)	9.61	%			
N	= 25.1 „	24.82	25.13	%		

Die Analyse der im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0.0444 g	Substanz gaben	0.0234 g	$CoSO_4$.
0.0350 g	„ „	8.8 ccm	N (16° C. und 724 mm).



Berechnet:		Gefunden:	
Co	= 19.95 %	20.18	%
N	= 28.13 „	27.85	„

Durch Einwirkung von Chlor wird das Isorhodanatopentamminsulfat in Hexamminkobaltsalz verwandelt.

Hexamminkobaltchlorid aus Isorhodanatopentammin-sulfat.

Durch eine Lösung von Isorhodanatopentamminsulfat wurde ein Strom von Chlorgas geleitet, wobei sich ihre Farbe langsam von rotgelb nach reingelb änderte. Auf Zusatz von Alkohol entstand ein goldgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag eines Salzes, das, weil noch schwefelsäurehaltig, durch Umsatz mit Chlorbaryum in Chlorid umgewandelt wurde.

Die so gewonnene Verbindung zeigte alle Eigenschaften des Hexamminkobaltchlorids.

0.081 g Substanz gaben 22.8 ccm N (16° C. und 722 mm).

0.0986 g „ „ 28.8 ccm N (19° C. und 716 mm).



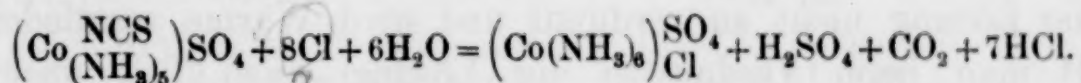
Berechnet:

N = 31.34 %

Gefunden:

31.10 31.54 %

Das Hexamminsalz ist aus dem Isorhodanatosulfat nach folgender Gleichung entstanden:



Schwarzes Zwischenprodukt.

Wie bei der Besprechung der Versuche über die Einwirkung von Rhodankalium auf Aquopentamminsulfat schon erwähnt wurde, entsteht bei einem Überschuss an Rhodansalz und in konzentrierteren Lösungen als erstes Produkt ein schwarzer Körper, um dessen Aufklärung wir uns vergebens bemüht haben. Derselbe entsteht nur selten in reiner Form; meistens ist ihm schon etwas Isorhodanatopentamminsulfat beigemischt und er läßt sich davon durch Krystallisation nicht trennen, weil er durch Wasser zum großen Teil zerlegt wird. Es mussten infolgedessen durch Schlemmen mit Alkohol und Äther die schwereren schwarzen Krystalle getrennt werden.

Aus den Analysenzahlen:

Co = 19.59 %, 19.54 %; N = 32.11 %, 32.08 %; S = 29.03 %
und C = 14.11 %

konnte jedoch keine plausible Formel abgeleitet werden, außerdem ergab eine einmal anscheinend in sehr reinem Zustand, in Form

von schönen schwarzen Krystallen erhaltene Probe der Substanz wieder ganz andere Werte.

0.1509 g	Substanz	gaben	0.0653 g H ₂ O und 0.0452 g CO ₂ .
0.1355 g	„	„	0.0135 g KCl.
0.1355 g	„	„	0.0397 g CoS.
0.1403 g	„	„	0.2777 g BaSO ₄ .
0.0680 g	„	„	17.4 ccm N (15° C. und 716 mm).
0.0992 g	„	„	24.8 ccm N (15° C. und 724 mm).

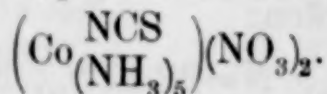
Gefunden:		Atomverhältnis:
Co	= 19.05 %	1
N	= 28.17 27.82 %	6.3
S	= 27.18 %	2.65
K	= 5.21 „	1/2
C	= 8.17 „	2
H	= 4.81 „	15

Aus diesen Zahlen läßt sich, wie ersichtlich, keine Formel ableiten. Über die Eigenschaften und die mutmaßliche Natur des Körpers läßt sich folgendes aussagen.

Der schwarze Körper löst sich mit gelbroter Farbe in Wasser; ist die Lösung nicht zu verdünnt und wird Wärme vermieden, so erhält man beim Verdunsten der Lösung einen Teil unzersetzt zurück. Aus verdünnteren Lösungen hingegen entsteht beim Eindunsten neben sehr wenig eines ganz feinen gelben Pulvers nur Isorhodanatopentamaminsulfat. Es ist deshalb wohl die zuerst von uns geprüfte Annahme, ob es sich um ein Anlagerungsprodukt von Rhodankalium an Isorhodanatopentamaminsulfat handelt, zu verwerfen. Auch ein synthetischer Versuch, die Verbindung aus Isorhodanatopentamaminsulfat und Rhodankalium darzustellen, hat fehlgeschlagen.

Das Wahrscheinlichste scheint noch zu sein, daß die schwarzen Krystalle ein Additionsprodukt eines komplexen Zersetzungsproduktes der Rhodanwasserstoffsäure (gelbes Pulver) an Isorhodanatopentamaminsulfat sind; doch kann darüber Bestimmteres nicht ausgesagt werden.

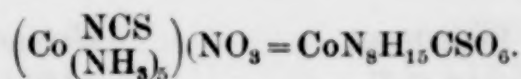
Isorhodanatopentamminkobaltnitrat,



Dieses Salz kann entweder aus der Lösung des Sulfats durch Fällen mit einem Nitrat, oder auch direkt aus Aquopentamminnitrat durch Einwirkung von Rhodankalium dargestellt werden. Zu letz-

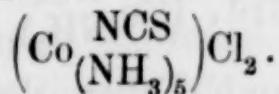
terem Zweck erhitzt man gleiche Mengen Aquopentamminnitrat und Rhodankalium in wässriger Lösung auf dem Wasserbade, bis ein deutlicher Farbumschlag eingetreten ist. Nach einigen Stunden filtriert man vom gebildeten Niederschlag ab, wäscht gut mit Wasser aus und verreibt mit konzentrierter Salpetersäure. Zur Krystallisation des so gewonnenen, äusserst schwer löslichen Nitrats bedarf es grosser Quantitäten Wasser, wobei noch die Vorsicht zu berücksichtigen ist, durch Zusatz von etwas Säure eine Zersetzung des Salzes zu vermeiden.

0.086 g Substanz gaben 0.0410 g CoSO_4 .
 0.1924 g „ „ 0.0918 g „
 0.0953 g „ „ 0.0707 g BaSO_4 .
 0.1062 g „ „ 0.0775 g „
 0.0629 g „ „ 20.4 ccm N (20° C. und 713 mm).



Berechnet:	Gefunden:
Co = 18.25 %	18.25 18.27 %
S = 9.79 „	10.18 10.02 „
N = 34.29 „	34.65 %

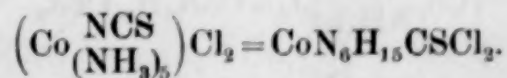
Isorhodanatopentamminkobaltchlorid,



Die Darstellung dieser Verbindung aus Aquopentamminchlorid giebt ein unreines Präparat; es wurde deshalb das Chlorid durch mehrmaliges Verreiben des Nitrats mit konzentrierter Salzsäure dargestellt. Aus schwach essigsäurehaltigem Wasser lässt sich das Chlorid leicht umkrystallisieren.

Dasselbe stellt ein leuchtend ziegelrotes Krystallpulver dar; in Wasser ist es löslicher als Chloropentamminchlorid.

0.1173 g Substanz gaben 0.0664 g CoSO_4 .
 0.1163 g „ „ 0.0999 g BaSO_4 .
 0.0681 g „ „ 0.0719 g AgCl .
 0.0689 g „ „ 19.1 ccm N (15° C. und 728 mm).



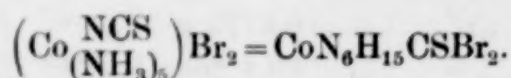
Berechnet:	Gefunden:
Co = 21.79 %	21.68 %
S = 11.70 „	11.79 „
Cl = 25.89 „	25.99 „
N = 30.72 „	31.01 „

Isorhodanatopentamminkobaltbromid, $(\text{Co}^{\text{NCS}}_{(\text{NH}_3)_5})\text{Br}_2$.

Am einfachsten gewinnt man dieses Salz durch Versetzen einer Lösung des entsprechenden Sulfats mit Bromwasserstoffsäure. Das Bromid fällt sofort als schwerer krystallinischer Niederschlag zu Boden und kann aus heißem Wasser, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert werden.

Es bildet hellfleischfarbene, derbe Krystallkörner.

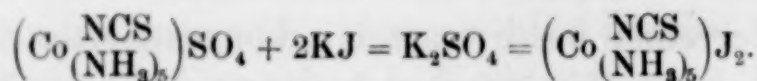
0.0422 g Substanz	gaben	0.0182 g CoSO_4 .
0.0881 g	„	0.0579 g BaSO_4 .
0.0482 g	„	0.0500 g AgBr .
0.0456 g	„	9.8 ccm N (19° C. und 720 mm).



Berechnet:	Gefunden:
Co = 16.43 %	16.51 %
S = 8.82 „	9.02 „
Br = 44.12 „	43.98 „
N = 23.16 „	23.33 „

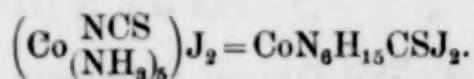
Jodid, $(\text{Co}^{\text{NCS}}_{(\text{NH}_3)_5})\text{J}_2$.

Das Jodid wurde durch Fällen der Lösung des Sulfats mit Jodkalium erhalten.



Es bildet ein dunkelfleischrotes Krystallpulver, welches in Wasser noch weniger löslich ist als das Bromid, infolgedessen es durch Waschen mit Wasser direkt rein erhalten wird.

0.0277 g Substanz	gaben	0.0095 g CoSO_4 .
0.0967 g	„	0.0512 g BaSO_4 .
0.0536 g	„	9 ccm N (14° C. und 724 mm).



Berechnet:	Gefunden:
Co = 13.05 %	13.13 %
S = 7.01 „	7.27 „
N = 18.40 „	18.77 „

Platinchloridsalz, $(\text{Co}^{\text{NCS}}_{(\text{NH}_3)_5})\text{PtCl}_6$.

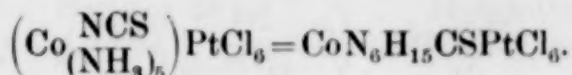
Diese Verbindung scheidet sich in Form eines orangegefärbten Pulvers aus, wenn man die Lösung des Sulfats mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt.

In Wasser ist es, auch in der Hitze, fast unlöslich.

0.119 g Substanz gaben bei 100° keine Gewichtsabnahme, somit ist das Salz wasserfrei.

0.1342 g Substanz gaben 0.0356 g CoSO_4 und 0.0412 g Pt.

0.0680 g „ „ 8.8 ccm N (19° C. und 724 mm).



Berechnet:	Gefunden:
Co = 9.78 %	10.15 %
Pt = 31.89 „	30.7 „
N = 13.78 „	14.13 „

Platinchlorürsalz, $(\text{Co}^{\text{NCS}}_{(\text{NH}_3)_5})\text{PtCl}_4$.

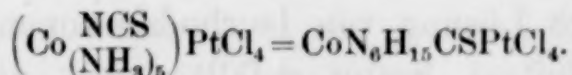
Die Lösung des Sulfats wird mit der entsprechenden Menge einer Lösung von Kaliumplatinchlorür versetzt.

Es ist ein rötlichbrauner, pulveriger Körper, der auch in der Hitze in Wasser nur wenig löslich ist.

0.1048 g Substanz gaben 0.065 g $\text{CoSO}_4 + \text{Pt}$, nach dem Auslaugen 0.0347 g Pt.

0.0832 g „ „ 0.0522 g $\text{CoSO}_4 + \text{Pt}$ und 0.0274 g Pt.

0.1012 g „ „ 14.4 ccm N (18° C. und 718 mm).



Berechnet:	Gefunden:
Co = 11.05 %	11.09 11.41 %
Pt = 36.08 „	33.11 32.93 „
N = 15.59 „	15.48 %

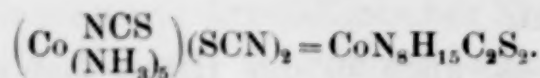
Rhōdanat, $(\text{Co}^{\text{NCS}}_{(\text{NH}_3)_5})(\text{SCN})_2$.

Zu einer konzentrierten Lösung von Rhodankalium giebt man eine solche von Isorhodanatopentamminsulfat. Beim Eindunsten erscheint ein bordeauxroter, krystallinischer Körper, der aus Wasser, in dem er leicht löslich ist, umkrystallisiert werden kann. Man

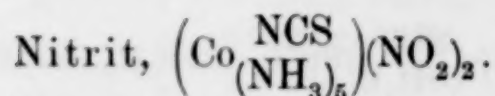
kann das Rhodanat auch aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ausfällen, wobei es als dunkelfleischrotes Pulver erhalten wird.

0.0328 g Substanz gaben 0.016 g CoSO_4 .

0.0208 g „ „ 6.8 ccm N (20° C. und 720 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 18.70 %	18.68 %
N	= 35.15 „	35.33 „



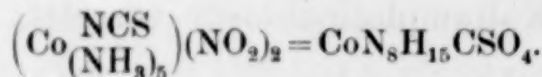
Eine wässrige Lösung des Sulfats wird durch Natriumnitritlösung gefällt. Der braunrote, krystallinische Niederschlag kann aus Wasser umkrystallisiert werden.

Das Nitrit erscheint in Form kleiner, gelbroter Krystalle.

0.1366 g Substanz gaben keine Gewichtsabnahme; das Salz ist somit wasserfrei.

0.0804 g Substanz gaben 0.0426 g CoSO_4 .

0.1098 g „ „ 38 ccm N (16° C. und 722 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 20.23 %	20.29 %
N	= 38.01 „	38.24 „

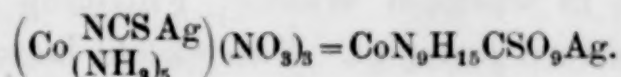
Silbernitratadditionsprodukte.

Eine wässrige Lösung von Isorhodanatopentamminkobaltsulfat wird durch Silbernitrat braun gefällt. Aus diesem Niederschlag wird beim Verreiben mit Salzsäure kein Chlorsilber gebildet. Es ist wahrscheinlich, daß der Verbindung die Zusammensetzung $\left(\text{Co}^{\text{NCS Ag}}_{(\text{NH}_3)_5}\right)\text{NO}_3\text{SO}_4$ zukommt; da jedoch die Analysen nur wenig übereinstimmende Daten ergaben, so wurde das Additionsprodukt von Silbernitrat an Isorhodanatopentamminnitrat untersucht.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Isorhodanonitrat mit der Lösung von einem Molekül Silbernitrat versetzt, so fällt nach kurzer Zeit das Additionsprodukt in prächtig-glänzenden gelbbraunen Krystallblättchen aus, die aus warmem Wasser umkrystallisiert werden können.

Die Analyse des bei 90° getrockneten Salzes ergab folgende Zusammensetzung:

0.1128 g Substanz	gaben	0.0506 g BaSO ₄ .
0.1546 g	„	0.0695 g „
0.1546 g	„	0.0432 g AgCl.
0.1062 g	„	0.0109 g CO ₂ und 0.0320 g H ₂ O.
0.1044 g	„	0.0106 g CO ₂ .
0.1130 g	„	26 ccm N (15° C. und 710 mm).



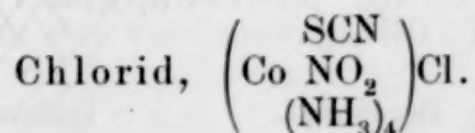
Berechnet:	Gefunden:
C = 2.41 %	2.76 2.79 %
H = 3.02 „	3.34 %
S = 6.44 „	6.15 6.17 %
Ag = 21.74 „	21.02 %
N = 25.37 „	25.10 „

Die gewonnenen Resultate stimmen mit der angenommenen Formel genügend überein, um dieselbe als bewiesen betrachten zu können.

Bei 90° C. getrocknet zeigt das Salz eine geringe Gewichtsabnahme, gleichzeitig färbt es sich mehr bräunlich; beim höheren Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Das Silber läßt sich nicht direkt nachweisen; die wässrige Lösung giebt mit Salzsäure keinen Niederschlag von Chlorsilber. Nach Zerstören der Substanz mit rauchender Salpetersäure kann man das Silber erkennen.

II. Rhodanonitritotetramminsalze, $\left(\text{Co}^{\text{SCNNO}_2}_{(\text{NH}_3)_4}\right)\text{X}.$ (R. KLIEN.)



Zur Darstellung dieses Salzes geht man vom Chloronitritotetramminkobaltchlorid, $\left(\text{Co}^{\text{ClNO}_2}_{(\text{NH}_3)_4}\right)\text{Cl}$ aus, welches aus 1.6-Dinitrotetramminkobaltsalzen erhalten werden kann.

10 g desselben werden mit der zum Auflösen nötigen Menge Wasser von 80° überschichtet und zur filtrierten, braungelben Lösung 8.5 g Kaliumrhodanat zugegeben. Nach kurzer Zeit, eventuell nach nochmaligem schwachen Erwärmen hat sich eine dunkelgelbe Flüssigkeit gebildet, die man unter Kühlung mit reiner konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fällt ein reichlicher Niederschlag von stark glänzenden, bräunlich goldgelben Blättchen aus; die neue Verbindung wird durch Lösen in warmem Wasser, Filtrieren und nochmaliges Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Man wäscht hierauf mit eiskaltem Wasser, Alkohol und Äther nach; das so gewonnene Produkt ist analysenrein. Ausbeute 7.5 g.

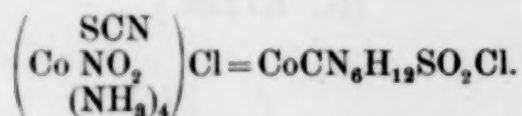
Beim Versetzen mit Salzsäure treten sehr oft Zersetzungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure (grüne und gelbe Körper) auf, die aber in Wasser unlöslich oder doch sehr schwerlöslich sind und infolgedessen die Reinigung des Chlorids nicht erschweren.

Das Rhodanatonitritotetramminkobaltchlorid existiert in zwei Krystallmodifikationen: 1. in stark glänzenden Blättchen, durch Fällen der wässerigen Lösungen mit Salzsäure sich bildend, und 2. in Nadeln und tafelförmigen Prismen, aus neutraler wässriger Lösung, beim langsamen Eindunsten derselben entstehend.

4 g Chlorid lösen sich in 132 ccm Wasser zu einer kalt gesättigten Lösung.

Dampft man das Chlorid mit konzentrierter Salzsäure ein, so beobachtet man unter Blau-, Grün- und zum Schluss Violettfärbung der Lösung eine teilweise Reduktion zu Kobaltosalz; daneben entsteht in reichlicher Menge Dichlorotetramminkobaltsalz.

0.0349 g Substanz	gaben	0.0204 g CoSO ₄ .
0.0377 g	„	10.8 ccm N (16° und 718 mm).
0.0913 g	„	0.0160 g CO ₂ und 0.0431 g H ₂ O.
0.0207 g	„	0.0173 g BaSO ₄ .
0.0533 g	„	0.0255 g AgCl.



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 22.32 %	22.39 %
N	= 31.41 „	31.48 „
C	= 4.41 „	4.81 „
H	= 4.41 „	5.25 „
S	= 11.91 „	11.59 „
Cl	= 13.21 „	13.15 „

Bei der kryoskopischen Untersuchung der wässrigen Lösung wurden folgende Daten erhalten:

Substanz- menge	Depression	Lösungs- mittel	Molekular- gewicht
0.0940	0.055	25.2	128.0
0.1535	0.084	27.1	127.2
0.1688	0.101	25.6	138.4
0.0758	0.046	23.1	134.6

$$\text{Mittel} = 132.93. \quad \frac{1}{2} \cdot 267.1 = 133.6.$$

Das Salz ist hiernach in die beiden Ionen $\left(\begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{Co NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right)^+$ und Cl^- dissoziiert.

Diese Schlussfolgerung wird durch die Resultate, die bei der Bestimmung der molekularen elektrolytischen Leitfähigkeit erhalten wurden, unterstützt.

v	μ_1	μ_2	μ
125	98.39	98.73	98.56
250	102.75	104.58	103.32
500	104.46	106.18	105.32
2000	107.59	108.94	108.26
125	94.06	96.54	95.30
250	99.81	102.62	101.22
500	103.88	106.12	104.99
2000	107.99	109.55	108.82

Die Grössenordnung der Leitfähigkeit entspricht der für ein Salz mit zwei Ionen zu erwartenden; die etwas stark von einander abweichenden Werte sind möglicherweise auf die in wässriger Lösung langsam sich abspielende Dissoziation des Rhodanrestes zurückzuführen. Dafs in der That ein solcher Vorgang vor sich geht, wird durch folgende Bestimmungsreihe erwiesen.

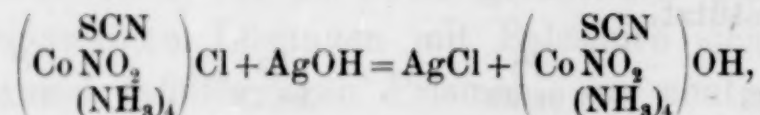
Eine Lösung von der Verdünnung $v=125$ zeigte folgendes Verhalten:

		μ			μ
Anfangswert		104.1	Nach 29 Minuten		113.6
Nach	4 Minuten	109.2	„ 34	„	113.7
„	9	109.8	„ 39	„	114.7
„	14	110.5	„ 44	„	115.0
„	19	111.6	„ 49	„	115.3
„	24	111.9	„ 54	„	115.9

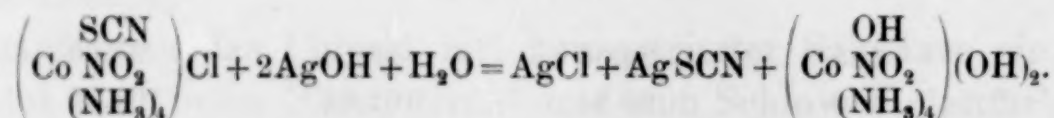
	μ		μ
Nach 59 Minuten	116.1	Nach 109 Minuten	123.2
„ 69 „	117.4	„ 119 „	124.5
„ 79 „	118.2	„ 129 „	125.6
„ 89 „	120.1	„ 139 „	126.3
„ 99 „	121.9	„ 159 „	126.9
		μ	
	Nach 30 Stunden	183.9	

Dieses Verhalten des Salzes verdient darum hervorgehoben zu werden, weil bis jetzt eine ähnlich langsam erfolgende Abdissoziation eines Säurerestes nicht beobachtet worden ist.

Diese Dissoziation der Rhodangruppe, die eine Labilität in deren Bindung an Kobalt anzeigt, im Verein mit der Fähigkeit von Silberverbindungen, sich direkt an die Rhodangruppe anzulagern, mag der Grund sein für die von uns beobachtete Tatsache, daß man durch Schütteln der Lösung des Chlorids mit Silberoxyd nicht die nach folgender Gleichung zu erwartende Rhodanonitritobase,



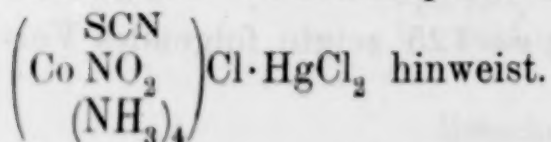
erhält, vielmehr hierbei unter gleichzeitiger Abscheidung von Rhodan-silber die Bildung der Nitrito-aquatetramminbase erfolgt.



Eine kalte, gesättigte Lösung des Rhodanonitritotetrammin-chlorids zeigt gegenüber Reagentien folgendes Verhalten:

Mit Wasserstoffplatinchlorid entsteht ein dunkelrotgelber Nieder-schlag, ebenso mit Wasserstoffgoldchlorid; Zinkchlorid giebt eine gelbe Fällung, die durch Krystallisation aus Wasser in gelben, ver-filzten Nadeln erhalten wird.

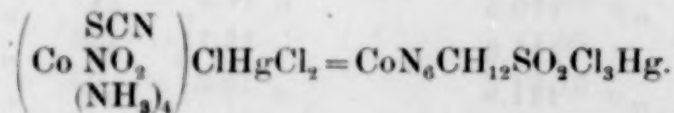
Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung ein gelbes, fast unlösliches Additionsprodukt, dessen Analyse auf die Formel



0.0509 g Substanz gaben 0.0159 g CoSO_4 .

0.0998 g „ „ 14.7 ccm N (19° und 722 mm).

0.0606 g „ „ 0.0471 g AgCl .



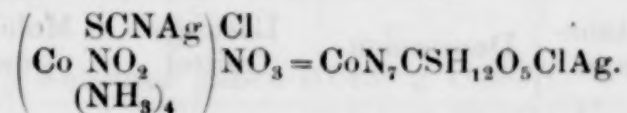
	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 11.08 %	12.03 %
N	= 15.62 „	16.04 „
Cl	= 19.75 „	19.19 „

Durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des Rhodanatonitritochlorids und nachheriges Eindampfen erhält man Chloronitritotetramminchlorid.

Mit Silbernitrat fällt aus der Rhodanatonitritolösung sofort ein gelbbraunes Doppelsalz aus, dem in der Regel etwas Chlorsilber beigemischt ist. Zur Reinigung überschichtet man dasselbe mit Ammoniak; hierbei löst sich das Chlorsilber zuerst auf und aus der sich hierauf bildenden ammoniakalischen Lösung des Doppelsalzes fällt man dasselbe mit Salpetersäure wieder aus.

Doch auch hierdurch wird das Produkt nicht vollständig rein, wie die Analyse gezeigt hat.

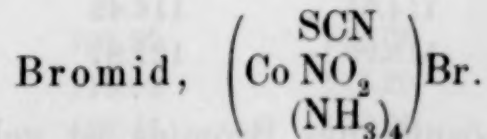
0.1092 g Substanz	gaben	0.0347 g AgCl	= 23.92 % Ag.
0.0672 g	„	0.0243 g	= 8.97 „ Cl.
0.0831 g	„	0.0268 g	= 24.27 „ Ag.
0.1024 g	„	0.0353 g	= 8.54 „ Cl.



	Berechnet:	Gefunden:
Ag	= 24.70 %	23.92 24.27 %
Cl	= 8.13 „	8.97 8.54 „

Kocht man die Verbindung mit Wasser, so wird Chlorsilber ausgeschieden und es geht ein Salz in Lösung, das durch Zusatz von etwas Salpetersäure als braune krystallinische Fällung ausgeschieden wird.

Fügt man zu einer gesättigten, warmen Lösung des Chlorids konzentrierte Natriumthiosulfatlösung hinzu und versetzt dieses Gemisch mit etwas Alkohol, so krystallisieren sehr bald goldgelbe, rötlich glänzende Nadeln aus. Dieselben sind in Wasser leicht löslich und verlieren beim Stehen an der Luft ihren Glanz.

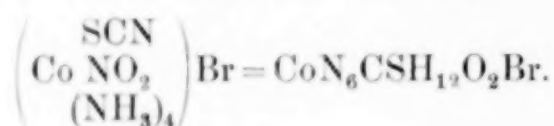


Die Darstellung des Bromids wurde wie diejenige des Chlorids durchgeführt, nämlich durch Versetzen einer auf 70° erwärmten

Lösung von 10 g Chloronitritotetramminkobaltchlorid, $\left(\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Co NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right)\text{Cl}$ mit 8 g Rhodankalium und Zufügen reiner konzentrierten Bromwasserstoffsäure bis zur vollständigen Fällung des in glänzenden, gelborangefarbenen Schuppen sich abscheidenden Bromids.

Aus warmem Wasser umkrystallisiert, bildet das Salz braun-gelbe Nadeln.

0.0411 g Substanz gaben 0.0206 g CoSO_4 .
 0.0490 g „ „ 12.3 ccm N (22° und 727 mm).
 0.0542 g „ „ 0.0325 g AgBr.



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 19.13 %	19.11 %
N	= 26.96 „	27.0 „
Br	= 25.69 „	25.45 „

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz- menge	Depression	Lösungs- mittel	Molekular- gewicht
0.2359	0.118	24.3	155.67

$$\frac{1}{2} 311.6 = 155.8.$$

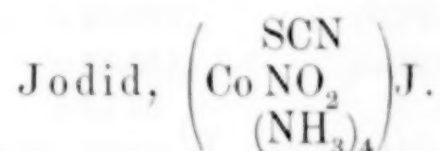
Beim Bromid wurden folgende Werte für die molekulare elektrolitische Leitfähigkeit gefunden:

v	μ_1	μ_2	μ
125	95.94	97.88	96.92
250	105.49	106.35	105.92
500	111.81	111.76	111.75
1000	116.25	119.51	117.88
2000	122.52	124.27	123.40
125	98.087	101.63	99.87
250	105.64	105.95	105.80
500	110.67	111.45	111.06
1000	114.55	116.42	115.49
2000	118.96	121.87	120.43

Die wässrige Lösung des Bromids ist gelbbraun gefärbt.

Übergießt man das feste Salz mit konzentrierter Schwefelsäure, so entwickeln sich Bromdämpfe und es erfolgt eine stürmische Zer-

setzung; versetzt man die entstandene schwefelsaure Lösung mit Wasser und erwärmt, so scheidet sich ein violetter Körper ab.

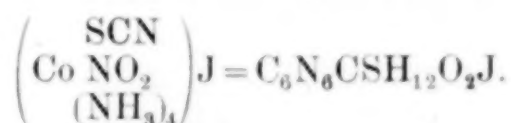


Das Jodid wurde genau so dargestellt wie das Bromid, indem an Stelle von Bromwasserstoffsäure farblose Jodwasserstoffsäure zur Verwendung kam.

Enthält die Jodwasserstoffsäure freies Jod, so bildet sich neben dem normalen Jodid, welches sich in gelbbraunen Schuppen abscheidet, ein in dunkelrotbraunen, violettschimmernden Blättchen ausfallendes Polyjodid.

Viel einfacher kann das Jodid erhalten werden, wenn man in einer konzentrierten Lösung des Chlorids festes Jodkalium auflöst und die Lösung dann stark abkühlt. Man saugt den sich bildenden Krystallbrei ab, wäscht mit eiskaltem Wasser nach und krystallisiert das Salz aus wenig warmem Wasser um.

0.0543 g Substanz gaben 0.0235 g CoSO_4 .
 0.0627 g „ „ 13.2 ccm N (17° C. und 726 mm).
 0.0584 g „ „ 0.0382 g AgJ.



Berechnet:	Gefunden:
Co = 16.64 %	16.59 %
N = 23.42 „	23.30 „
J = 35.34 „	35.19 „

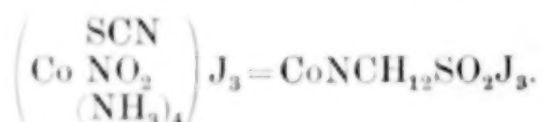
Die molekulare Leitfähigkeit des Jodids wurde in den höchsten Verdünnungen größer gefunden, als bei den anderen Salzen, möglicherweise infolge einer schon teilweise erfolgten Ionisation des Rhodanrestes.

ν	μ_1	μ_2	μ
125	101.39	104.36	102.87
250	115.62	117.20	116.41
500	121.41	122.80	122.11
1000	127.11	129.98	128.54
2000	139.81	137.08	138.45

ν	μ_1	μ_2	μ
125	96.836	101.81	99.33
250	116.10	116.71	116.41
500	119.55	121.83	120.79
1000	127.00	129.22	128.11
2000	132.18	136.52	134.35

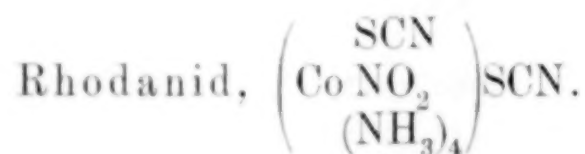
Verreibt man das mit etwas Wasser angefeuchtete Jodid mit konzentrierter H_2SO_4 und erwärmt gelinde, so scheidet sich Jod ab; wird jedoch eine Lösung des Jodids mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so bildet sich das schon bei der Darstellung des Jodids beobachtete Perjodid, welches in Wasser ganz unlöslich ist.

0.0501 g Substanz gaben 0.0128 g CoSO_4 .
 0.0567 g „ „ 7.1 ccm N (18.9° und 728 mm).



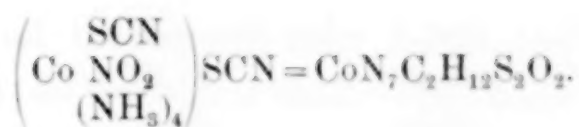
Berechnet:	Gefunden:
Co = 9.75 %	9.71 %
N = 13.74 „	13.71 „

Das Perjodid bildet lange, flache, violettschimmernde, braune Nadeln. Alkohol entzieht demselben beim Erwärmen Jod; Thio-sulfatlösung erzeugt daraus ein braunes Salz, ebenso schweflige Säure, wahrscheinlich das normale Jodid. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden Joddämpfe entwickelt.



Läfst man eine bei 70° C. dargestellte wässrige Lösung von 10 g $\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Co NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right) \text{Cl}$ und 8 g KSCN stehen, so scheidet sich das Rhodanid in großen, dunkelorange gelben Blättern ab. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man bis $\frac{1}{2}$ cm lange braungelbe Nadeln, die, mit eiskaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, analysenrein sind.

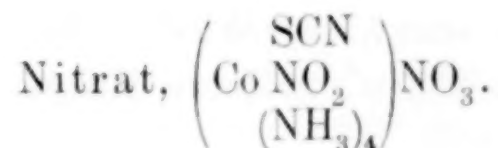
0.0503 g Substanz gaben 0.0271 g CoSO_4 .
 0.0704 g „ „ 22.6 ccm N (21° C. und 717 mm).
 0.0571 g „ „ 18 ccm N (20° C. und 722 mm).
 0.0526 g „ „ 0.0834 g BaSO_4 .



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 20.57 %	20.66 %
N	= 33.84 „	34.33 34.18 %
S	= 22.09 „	21.83 %

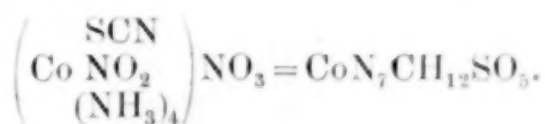
Für die molekulare Leitfähigkeit ergaben sich folgende Werte:

v	μ_1	μ_2	μ
125	94.88	98.74	96.81
250	101.15	102.42	101.79
500	104.69	108.1	106.39
1000	109.56	110.85	110.21
2000	111.01	110.50	110.76



Das Nitrat erhält man aus dem Rhodanid durch Versetzen dessen wässriger Lösung mit halbverdünnter Salpetersäure; es schlägt sich in Form kleiner, braungelber Blättchen nieder. Zur Reinigung löst man es in Wasser auf und fällt es durch Zusatz von Salpetersäure wieder aus.

0.0500 g Substanz gaben 0.0298 g CoSO_4 .
 0.049 g „ „ 14.7 ccm N (15° C. und 724 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 20.30 %	20.42 %
N	= 33.38 „	33.39 „

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz- menge	Depression	Lösungs- mittel	Molekular- gewicht
0.1962	0.102	25.3	143.70
0.1675	0.070	30.9	146.0

Mittel = 144.88. $\frac{1}{2} \cdot 293.6 = 146.8.$

Bei der Bestimmung der molekularen elektrolytischen Leitfähigkeit resultierten folgende Daten:

ν	μ_1	μ_2	μ
125	85.45	87.2	86.3
250	90.60	90.0	90.3
500	98.63	99.5	99.0
1000	102.5	104.1	103.29
2000	102.75	105.4	104.08
125	90.82	91.97	91.39
250	94.27	95.82	95.05
500	98.61	100.68	99.65
1000	101.83	103.50	102.66
2000	104.68	105.95	105.31

Die Größenordnung dieser Werte entspricht derjenigen zwei-ioniger Salze.

Es ist uns nicht gelungen, das Sulfat der Rhodanatonitritoreihe in reinem Zustand zu erhalten.

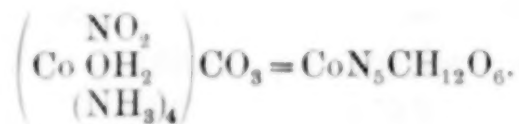
Da wir, in der Absicht, verschiedene Rhodanatonitritosalze aus der freien Base darzustellen, grössere Mengen von Aquonitritotetra-

amminkobaltbase, $\left(\begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{Co NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right) (\text{OH})_2$ an Stelle der gesuchten Base erhalten hatten (vergl. Chlorid), so haben wir aus derselben eine Reihe von Verbindungen, die bis jetzt nicht beschrieben worden sind, dargestellt.

III. Nitritoaquotetramminsalze, $\left(\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Co OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right) \text{X}_2$.

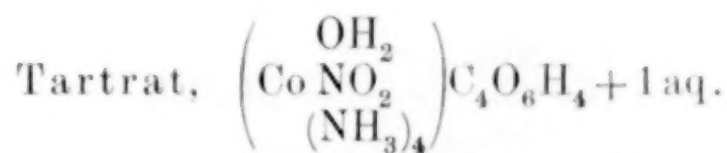
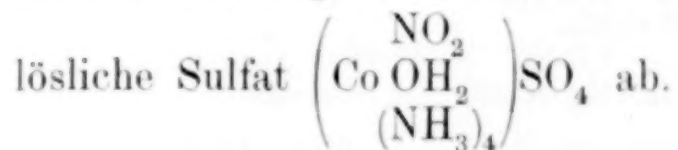
Karbonat, $\left(\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Co OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right) \text{CO}_3$.

Leitet man in die stark alkalisch reagierende Lösung der Base Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein, so fällt ein rötliches Pulver aus, das abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet, sich als reines Karbonat der obigen Formel erwiesen hat.



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 23.68 %	23.89 %
N	= 27.86 „	27.98 „
C	= 4.77 „	5.02 „

Das Karbonat ist in Wasser sehr leicht löslich, so daß es nur mit großem Verlust an Substanz umkrystallisiert werden kann; beim Überschichten mit Mineralsäuren entwickelt es Aufbrausen unter Kohlendioxyd, und beim Versetzen der mit Schwefelsäure erhaltenen braunen Lösung mit Alkohol scheidet sich das in Wasser fast unlösliche Sulfat

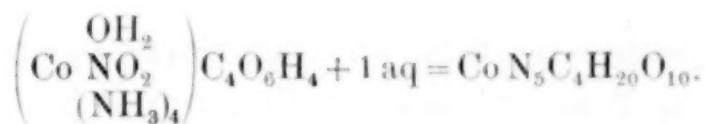


Weinsäurelösung fällt aus der alkalischen Lösung der Base das in Wasser unlösliche Tartrat als hellfleischfarbenen Niederschlag aus.

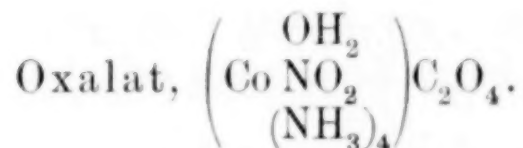
0.0294 g Substanz gaben 0.0124 g CoSO_4 .

0.0596 g „ „ 10.6 ccm N (21° C. und 712 mm).

0.0706 g „ „ 0.0323 g Co_2 .



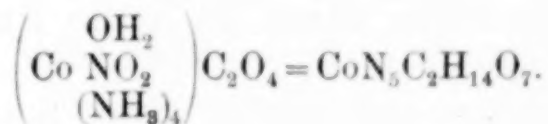
	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 16.21 %	16.32 %
N	= 19.04 „	18.90 „
C	= 13.06 „	13.4 „



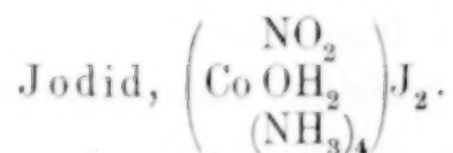
Das Oxalat wurde in derselben Weise erhalten wie das Tartrat; es bildet ein feines fleischfarbenes Pulver, das im Überschufs der Säure löslich ist; in Wasser hingegen, selbst in kochendem, löst es sich nur in Spuren auf.

0.0411 g Substanz gaben 0.0232 g CoSO_4 .

0.0584 g „ „ 13.5 ccm N (19° C. und 720 mm).

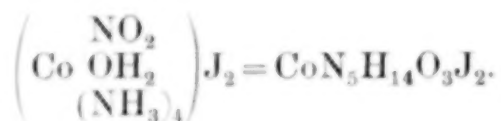


	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 21.32 %	21.59 %
N	= 25.04 „	25.11 „



Dieses Jodid fällt aus der wässerigen Lösung der Base auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure in dunkelbraunen Krystallen aus; es ist in warmem Wasser leicht löslich.

0.0508 g Substanz gaben 0.0177 g CoSO_4 .
 0.0817 g „ „ 11.8 ccm N (18° C. und 718 mm).
 0.0467 g „ „ 0.0485 g AgJ.

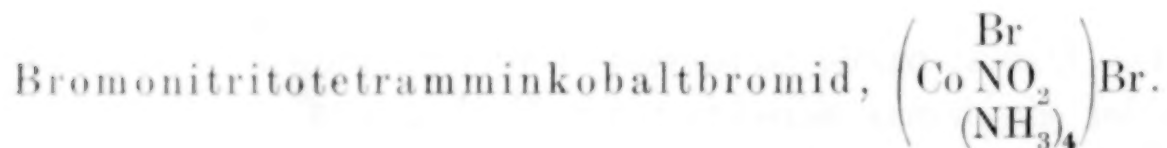


Berechnet:	Gefunden:
Co = 13.29 %	13.19 %
N = 15.74 „	15.71 „
J = 56.46 „	56.09 „

Mit konz. H_2SO_4 entwickelt das Salz Joddämpfe.

Fluorwasserstoffsäure fällt aus der Basenlösung hellgelbe Blättchen, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen; durch Neutralisieren mit Chromsäure scheidet sich zunächst ein gelbes Salz aus, später bildet sich ein rotes; das gelbe Salz verwandelt sich beim Stehen in der Flüssigkeit ebenfalls in das rote. Das gelbe Salz, wahrscheinlich ein Chromat, kann durch Zusatz von wenig Chromsäurelösung rein erhalten werden.

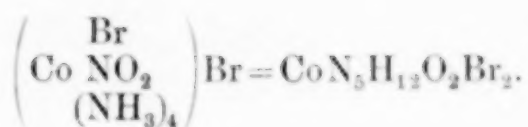
Borsäure giebt mit der freien Base auch eine gelbe Fällung, die jedoch beim Trocknen Zersetzung erleidet.



Fügt man zur Lösung der Base einen Überschufs von Bromwasserstoffsäure zu, so erscheint nach kurzer Zeit ein prächtig tiefrotes, krystallinisches Pulver.

Die neue Verbindung ist wasserfrei und somit ein Salz der Bromonitritotetramminreihe, womit auch die Analysenresultate leidlich übereinstimmen.

0.0513 g Substanz gaben 0.0235 g CoSO_4 .
 0.0544 g „ „ 0.0249 g „
 0.0456 g „ „ 8.8 ccm N (15° C. und 724 mm).
 0.0530 g „ „ 0.0630 g AgBr.



Berechnet:	Gefunden:
Co = 17.7 % $\frac{(+1 \text{ aq})}{(16.81)}$	17.52 17.51 %
N = 20.94 % (19.90)	21.4 %
Br = 50.9 % (45.5)	50.58 %

In Wasser löst sich das Bromonitritotetramminkobaltbromid beim Erwärmen leicht auf.

III. Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze, $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{SCN})_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{X}.$ (F. BRÄUNLICH.)

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung der Dirhodanatodiäthylendiaminkobalti-Verbindungen diente das Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (Praseo), welches nach den Angaben von JÖRGENSEN¹ dargestellt wurde. Diese Darstellungsweise erfuhr insofern eine geringe Modifikation, als zur Vermeidung des mitunter in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt auftretenden Triäthylendiaminkobaltchlorids in verdünnterer Lösung und mit einem Überschuss an Kobaltchlorür gearbeitet wurde; die günstigsten Ausbeuten lieferte nachstehendes Mengenverhältnis: 48 ccm Äthylendiaminhydrat in 100 ccm Wasser werden einer filtrierten Lösung von 130 g Kobaltchlorür in 400 ccm Wasser zugesetzt und die braunrot gefärbte, trübe Flüssigkeit mittels Durchsaugen von Luft, während 12 Stunden, oxydiert. Die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches deckt sich mit der von JÖRGENSEN in seiner zitierten Abhandlung angegebenen; die Ausbeute an säurefreiem, trockenem Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid beträgt bei Verwendung der oben angegebenen Mengen durchschnittlich 58 g (gegenüber 35 g nach der von JÖRGENSEN angeführten Methode).

Die Bildung der erwähnten Triäthylendiaminverbindung kann auch bei dieser Darstellungsweise nicht vollständig verhindert werden; sie entsteht jedoch in bedeutend geringerer Menge und erscheint als letztes Produkt beim successiven Eindampfen der Mutterlaugen des Dichlorosalzes, und zwar, infolge des angewandten Überschusses an Kobaltchlorür, als Kobaltchlorür-Doppelsalz in Form dünner,

¹ *Journ. pr. Chem.* 39, 16.

büschelförmig mit einander vereinigt, hellgrüner Nadelchen, welche später beschrieben werden sollen. Dichlorodiäthylendiaminchlorid ist denselben nur noch in geringem Maße beigemischt, zudem ist eine Trennung der beiden Verbindungen leicht durchzuführen, wenn man die erhaltene Abscheidung in ihrer stark salzsäurehaltigen Mutterlauge erwärmt. Dabei löst sich das Kobaltchlorürdoppelsalz der Triäthylendiaminverbindung auf, während Dichlorodiäthylendiaminchlorid ungelöst zurückbleibt und durch Absaugen auf einem erwärmten Trichter und Waschen mit wenig warmer, konzentrierter Salzsäure leicht und vollständig getrennt werden kann. Auch durch Zusatz einiger Tropfen Wasser zu dem Gemenge der beiden Verbindungen und nachheriges Erwärmen in der Mutterlauge ist eine Trennung in glatter Weise durchzuführen, wobei gleichfalls Diäthylendiaminkobaltsalz als ungelöster Rückstand hinterbleibt.

Die Dirhodanatodiäthylendiaminkobalti-Verbindungen entstehen aus Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (pr) durch Einwirkung von Rhodankalium, beim Kochen der vereinigten wässerigen Lösungen. Man erhält auf diese Weise zwei isomere Verbindungen neben einander, jedoch bildet immer das leichtlösliche Isomere den weit- aus überwiegenden Theil des Reaktionsproduktes. Das schwerlösliche Isomere entsteht nur, wenn konzentrierte Lösungen von Dichloro- äthylendiaminkobaltchlorid und Rhodankalium auf einander einwirken, und zwar in mit der Konzentration steigenden Mengen, wie aus nachfolgend zusammengestellten Ausbeuten bei verschiedener Kon- zentration ersichtlich ist:

Ausbeute an schwerlösl. Chlorid:

40 g $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{Cl}_2})\text{Cl}$	in 250 ccm Wasser	}	0
40 g Rhodankalium	in 80 „ „		
40 g $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{Cl}_2})\text{Cl}$	in 150 ccm Wasser	}	3.8 g
40 g Rhodankalium	in 80 „ „		
40 g $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{Cl}_2})\text{Cl}$	in 100 ccm Wasser	}	5.76 g
40 g Rhodankalium	in 80 „ „		
40 g $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{Cl}_2})\text{Cl}$	in 60 ccm Wasser	}	13.05 g
40 g Rhodankalium	in 30 „ „		

Das leichtlösliche Isomere werden wir im folgenden als Diiso- rhodanatoverbindung, das schwerlösliche als Dirhodanatoverbindung bezeichnen.

Wir beschreiben zunächst den Gang der Darstellung, wie er sich bei Benutzung der zuletzt angeführten Konzentrationsverhältnisse gestaltet, weil diese die günstigsten Ausbeuten liefert und außerdem durch die Bildung eines charakteristischen, leicht zu fassenden Zwischenproduktes einen Einblick in den Verlauf der Reaktion gestattet.

40 g bei 100° getrocknetes, mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschenes, grünes Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid werden unter schwachem Erwärmen in 60 ccm Wasser gelöst und die noch warme Flüssigkeit mit einer gleichfalls erwärmten Lösung von 40 g Rhodankalium in 30 ccm Wasser versetzt. Augenblicklich fällt die gesamte Dichlorodiäthylendiaminverbindung als Rhodanid in Form eines hellgrünen, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlages aus, so daß das Ganze zu einem festen Brei gesteht. Dieser wird nun unter beständigem Umrühren bis zum Sieden erhitzt, wobei unter fast vollständiger Lösung des suspendierten Niederschlages die Masse eine Mischfarbe von grün und violett annimmt, welche bei zunehmender Erwärmung in dunkelviolet, schließlich in tief blauschwarz übergeht. Ist dieser Punkt erreicht, so befindet sich im Reaktionsgemisch eine Verbindung, welche als intermediär entstehendes Produkt bei der Bildung der Dirhodanatoverbindungen anzusehen ist, nämlich das Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodamid, welches die Ursache der blauschwarzen Färbung ist und dessen Isolierung und Eigenschaften später beschrieben werden sollen.

Zur Darstellung der Dirhodanatokobaltverbindungen wird die Reaktionsmasse, welche bei geringer Abkühlung sofort zu einem festen Krystallbrei erstarrt, weiter erhitzt und durch ca. 3—5 Minuten im Sieden erhalten, so lange, bis mit einem Male ein auffallender Farbumschlag nach rot eintritt und das Ganze zu einer mattbraunrot gefärbten, krystallinischen Masse erstarrt. Hierauf wird mit dem 5—6fachen Volumen Wasser verdünnt und durch längeres gelindes Sieden die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Lösung gebracht. Als ungelöster Rückstand hinterbleibt ein deutlich krystallisierter, stark glänzender Körper von roter Farbe, welcher als „schwerlöslicher Anteil“ gesondert behandelt wird und fast reines, schwerlösliches Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltichlorid vorstellt. Die von dieser Verbindung abfiltrierte Lösung besitzt eine intensive, prächtig rubinrote Farbe und enthält neben geringen Mengen der isomeren Chloride als weitaus überwiegenden Bestandteil das leicht-

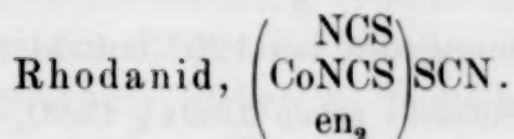
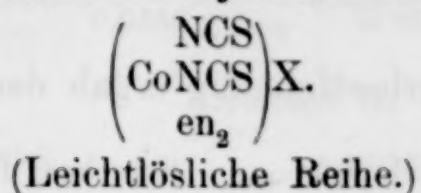
lösliche Diisorhodanatorhodanid, welches sofort beim Abkühlen der Flüssigkeit in den für dasselbe charakteristischen Formen anschliesst.

Ähnlich wie eben beschrieben gestaltet sich der Gang der Darstellung, wenn in verdünnterer Lösung gearbeitet wird, nur entzieht sich in diesem Falle die Bildung eines intermediär auftretenden Zwischenproduktes der Beobachtung. Man erhält beim Kochen des Reaktionsgemisches sofort die rubinrote Lösung der Dirhodanatverbindungen, aus welcher auf Zusatz von 3—4 Volumen Wasser infolge der Abkühlung gleichfalls eine krystallisierte, hellrote Verbindung zur Abscheidung gelangt, deren beim Kochen nicht in Lösung gehender Anteil schwerlösliches Dirhodanatochlorid ist.

Die Ausbeute an Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{Co}(\text{SCN})_2)_{\text{en}_2}$ ist fast die theoretische. In den letzten Mutterlaugen der Darstellung finden sich neben KCl und überschüssigem Rhodankalium nur Spuren von Triäthylendiaminkobaltirhodanid und Kobaltchlorür.

Die Trennung der beiden Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation, bei der Hauptmenge in der eben beschriebenen Weise. Man erhält auf diese Art den grössten Teil des schwerlöslichen Isomeren als Chlorid und fast vollkommen rein, ein kleiner Teil desselben geht jedoch in Lösung und mengt sich dem leichtlöslichen Rhodanid bei. Die endgültige Trennung geschah nun ausnahmslos in der Weise, dass dem Gemenge von schwerlöslichem Chlorid und leichtlöslichem Rhodanid durch Erwärmen mit Wasser der grösste Teil der leichtlöslichen Beimengungen entzogen und der Rückstand durch Eindampfen mit Salzsäure in das Gemenge der beiden isomeren Chloride übergeführt wurde, bei welcher die Unterschiede in der Krystallform und der Wasserlöslichkeit bedeutend grössere sind als beim Rhodanid, so dass eine vollständige Trennung keine Schwierigkeiten bot.

A. Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze,



Den Ausgangspunkt für die Darstellung der hierher gehörigen, leichtlöslichen Verbindungen bildet das Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid, welches bei der eben beschriebenen Darstellung der Dirhodanatoverbindungen, aus dem die leichtlöslichen Anteile enthaltenden Filtrate, als erstes Produkt der Krystallisation erhalten wird.

Als solches erscheint es in Form kleiner, bis 1 cm langer, die ganze Flüssigkeit erfüllender, flacher Nadelchen und derberer vierkantiger Prismen mit stark glänzenden Flächen, welche zur weiteren Reinigung in der Weise umkrystallisirt werden, daß beim Lösen ein beträchtlicher Teil derselben ungelöst zurückbleibt. Dieser enthält dann beigemengtes schwerlösliches Chlorid. Beim Abkühlen der heißen Lösung krystallisiert reines Rhodanid in blanken, mehrere Centimeter langen, flachen Spießsen, welche aus einem Gewirre kleinerer, den Boden bedeckender Nadelchen hervorstarren, und die mit dem Reflex ihrer lebhaft spiegelnden Flächen und dem feurig rubinroten Aufleuchten im durchfallenden Licht einen prächtigen Anblick darbieten.

Die so erhaltenen Nadeln lassen eine eigentliche Krystallform nicht erkennen. Sie enthalten ein Molekül Krystallwasser, sind in dieser Form jedoch nicht lange haltbar; beim Liegen an der Luft verwittern sie bald, indem sie den größten Teil ihres Krystallwassers abgeben und eine matte, siegellackrote Farbe annehmen. Dasselbe geschieht auch beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß, wobei sich die Gefäßwandungen mit Wassertröpfchen beschlagen, die Krystalle feucht werden und mit der Zeit zerfallen.

Die Analyse der mit Alkohol und Äther gewaschenen, rasch an der Luft getrockneten Krystalle ergab folgendes:

0.0982 g	Substanz	verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 110°	0.0046 g an Gewicht.
0.0776 g	"	"	"
	"	"	"
	"	"	"
	"	"	"
	"	auf 120°	0.0038 g an Gewicht.

0.0988 g Substanz verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 120°

0.0048 g an Gewicht.

Die Krystallwasserbestimmung ergab demnach:

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2})\text{SCN} + 1 \text{ aq.}$
$\text{H}_2\text{O} = 4.68 \quad 4.89 \quad 4.85 \%$	4.84 %

Die Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes ergab:

0.0738 g Substanz gaben 0.0324 g $\text{CoSO}_4 = 0.0124 \text{ g Co.}$

0.0940 g „ „ 0.0414 g „ = 0.01585 g Co.

Die Stickstoffbestimmung (nach DUMAS) des bei 120° entwässerten Salzes ergab:

0.1382 g Substanz gaben bei 18.5° C. und 715 mm korrigiertem Druck 35.4 ccm N = 0.038267 g N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2})\text{SCN.}$
Co = 16.80 16.86 %	16.84 %
N = 27.69 %	27.78 „

Werden die eben beschriebenen Krystalle aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man sie nicht mehr in ihrer ursprünglichen Gestalt, sondern in Form dünner, hellroter, sehr zerbrechlicher Platten oder azobenzolähnlicher Blätter von mitunter ansehnlicher Gröfse, welche keine bestimmte Krystallform erkennen lassen. Dieselben enthalten gleichfalls 1 Molekül Krystallwasser und verwittern beim Liegen an der Luft sehr bald und vollständig schon binnen weniger Stunden.

Die Analyse bestätigt das Vorliegen des unveränderten Dirhordanatorhodanids und ergibt folgende Werte:

Bei der Krystallwasserbestimmung des mit Alkohol und Äther gewaschenen, rasch an der Luft getrockneten Salzes verloren:

0.0676 g Substanz bei 2stündigem Erhitzen auf 120°

0.0028 g an Gewicht.

0.1038 g „ „ „ „ auf 120°

0.0050 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2})\text{SCN} + 1 \text{ aq.}$
$\text{H}_2\text{O} = 4.14 \quad 4.81 \%$	4.84 %

Bei der Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes gaben:

0.0668 g Substanz 0.0296 g CoSO_4 = 0.01133 g Co.
 0.0988 g „ 0.0436 g „ = 0.01669 g „

Gefunden:

Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{NCS})_2})\text{SCN}$:

Co = 16.96 16.89 %

16.84 %

Eine eigentümliche Umwandlung erfährt die eben beschriebene Form des Rhodanids beim längeren Verweilen in ihrer Mutterlauge. Nach ungefähr 24stündigem Stehen in derselben beobachtet man, dass sich an den bis dahin vollkommen rein und einheitlich aussehenden hellroten Platten vereinzelt winzige, scharfkantige, tiefdunkel gefärbte, fast schwarz erscheinende Kryställchen festgesetzt haben, deren weitere Entwicklung vielleicht am besten mit der Thätigkeit eines Schmarotzers verglichen werden kann. Sie wachsen, indem sie, sich tief in das Substrat einsenkend, dasselbe allmählich aufzehren, zu Boden fallen und von hier aus in einem deutlich beschriebenen Umkreis die zarten, hellroten Blätter zum Verschwinden bringen. Nach einigen Tagen, mitunter auch viel früher, sind dieselben vollkommen verschwunden, an ihrer Stelle befinden sich einige derbe, außerordentlich scharfkantige, triklone, tafelig oder pyramidal entwickelte Krystalle, welche beim langsamen Verdunsten der Mutterlauge noch an Gröfse zunehmen. Dieselben sind gewöhnlich frei entwickelt, seltener mit einander verwachsen, zeigen lebhaften Glasglanz und eine, nur bei kleineren Individuen wahrnehmbare, tief dunkelgranatroten Farbe. Im auffallenden Lichte erscheinen sie schwarz.

Das lufttrockene Salz verliert bei zweistündigem Erhitzen auf 120–130° nur Spuren, enthält also kein Krystallwasser.

Die Co-Bestimmung der lufttrockenen Verbindung ergab folgende Resultate:

0.1810 g Substanz gaben 0.0806 g CoSO_4 = 0.03086 g Co.
 0.1034 g „ „ 0.0460 g „ = 0.01761 g „

Gefunden:

Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{NCS})_2})\text{SCN}$:

Co = 17.04 17.03 %

16.84 %

Dass in dieser Verbindung eine wasserfreie Form des leichtlöslichen Diisorhodanatorhodanids vorliegt beweist auch die Thatsache, dass man beim Umkrystallisieren derselben aus heissem Wasser die zuerst beschriebenen spiefsförmigen Nadeln und aus diesen die hellroten, azobenzolähnlichen Blätter erhält, welche beim Stehen in

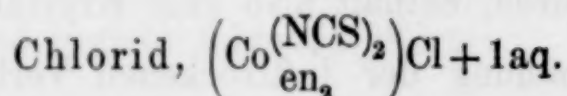
der Mutterlauge die vorhin beschriebene Umwandlung in die wasserfreie Form erleiden.

Eine Erklärung für dieses abnorme Verhalten bietet die Annahme, daß beim raschen Abkühlen der Lösung eine endotherme Hydratform gebildet wird, welche die Tendenz zeigt, das gebundene Wasser abzugeben und in die stabilere, wasserfreie Form überzugehen. Dies erklärt auch den nicht zu verhütenden Zerfall der wasserhaltigen Nadeln und Blätter im trockenen Zustande, sowie die Thatsache, daß aus kalter verdünnter Lösung nur die wasserfreie Form auskrystallisiert.

Außer in den drei bisher beschriebenen Formen erscheint das leichtlösliche Rhodanid auch häufig in Gestalt ganz feiner, seidenartig glänzender, zu sphärischen Aggregaten vereiniger hellroter Nadelchen, sowie, beim plötzlichen Abkühlen seiner konzentrierten Lösung, in Form kleiner, stark irisierender, sechsseitiger Blättchen; beide enthalten 1 Molekül Krystallwasser und unterliegen der Umwandlung in die wasserfreie Form.

Das leichtlösliche Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und färbt dasselbe erst nach längerem Schütteln; in heißem Wasser löst es sich reichlich mit intensiver feurig rubinroter Farbe. Die konzentrierte wässerige Lösung wird durch Alkohol oder ein Gemisch von Äther und Alkohol nicht gefällt und giebt mit Mineralsäuren Niederschläge der betreffenden Salze.

Aus ammoniakhaltigem Wasser läßt es sich ohne Zersetzung umkrystallisieren.



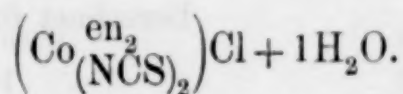
Zu seiner Darstellung wird eine konzentrierte wässerige Lösung des leichtlöslichen Rhodanids mit einem Überschufs von halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, bis zum Sieden erhitzt und hierauf auf dem Wasserbade eingedampft. Der schon zum größten Teil aus Chlorid bestehende Rückstand, eine rote, deutlich krystallinische Masse, wird in Wasser aufgenommen und in der gleichen Weise nochmals mit Salzsäure behandelt. Die nunmehr während des Eindampfens bei einer bestimmten Konzentration zur Abscheidung gelangenden Krystalle sind Diisorhodanatochlorid, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren völlig rein erhalten wird. Die Bildung erfolgt fast quantitativ unter Entwicklung von H_2S und HCN und Ab-

scheidung geringer Spuren von Schwefel; andere Zersetzungsprodukte treten nur in ganz untergeordnetem Mafse auf.

In der Regel wurde die gesamte Ausbeute an leichtlöslichen Verbindungen, nach Abtrennung der ersten, reines Isorhodanato-rhodanid und Rhodanatochlorid enthaltenden Fraktion, auf diese Weise direkt in Chlorid übergeführt.

Das leichtlösliche Chlorid krystallisiert im triklinen System in Form glasglänzender, durchsichtiger rubinroter Tafeln von rhomboidalem Habitus. Dieselben sind durch eine geradezu ideale Ausbildung ihrer Flächen ausgezeichnet und entweder in Gruppen mit einander vereinigt, oder auch einzeln ausgebildet. Im letzteren Falle erreichen die einzelnen Individuen eine ziemliche Gröfse, bis 1 cm nach der längeren und $\frac{1}{2}$ cm nach der kürzeren Tafelkante. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser und sind luftbeständig.

Die Analyse bestätigt das Vorliegen eines Chlorids von der Zusammensetzung



und liefert folgende Resultate:

Beim Erhitzen des lufttrockenen Salzes auf 120° während 2 Stunden verloren

0.2188 g Substanz	0.0111 g an Gewicht.
0.1008 g „	0.0052 g „ „
0.2312 g „	0.0120 g „ „

Gefunden:	Berechnet für $\left(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2}\right)\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$:
$\text{H}_2\text{O} = 5.02 \quad 5.18 \quad 5.18 \%$	5.15 %

Die Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes ergab:

0.1216 g gaben	0.0574 g CoSO_4	=	0.02197 g Co.
0.0930 g „	0.0442 g „	=	0.01692 g „

Gefunden:	Berechnet für $\left(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2}\right)\text{Cl}$:
Co = 18.06 \quad 18.05 %	17.99 %

Bei der Stickstoffbestimmung gaben:

0.1238 g des bei 120° entwässerten Salzes bei 709 mm korrigiertem Druck und 17° 29.2 ccm N, = 0.0315214 g N.

0.0948 g des bei 120° entwässerten Salzes bei 723 mm korrigiertem Druck und 20° 22.2 ccm N, = 0.0240981 g N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NCS})_2)\text{Cl}$:
N = 25.46 25.41 %	25.43 %

Die Halogenbestimmung bot Schwierigkeiten, da beim Versetzen einer Lösung des Chlorids mit Silbernitrat nicht Chlorsilber, sondern eine schwerlösliche Doppelverbindung mit Silbernitrat ausfällt, welche erst bei längerem Kochen, und auch dann nur zum Teil, unter Abscheidung von Chlorsilber zerlegt wird. Die Cl-Bestimmung wurde deshalb nach CARIUS vorgenommen, wobei sich jedoch dem abgeschiedenen Chlorsilber beträchtliche Mengen von Silbersulfat, entstanden durch die aus der Oxydation des Rhodanrestes herrührende Schwefelsäure, beimgen. Dieses mußte erst durch stundenlanges Waschen mit kochendem Wasser herausgelöst werden, so daß auch diese Methode keine genauen Resultate lieferte; immerhin bestätigt sie das Vorhandensein von nur 1 Atom Cl auf 1 Atom Co.

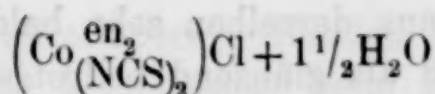
0.1933 g des bei 120° entwässerten Salzes gaben 0.0784 g AgCl = 0.01938 g Cl.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NCS})_2)\text{Cl}$:
Cl = 10.04 %	10.70 %

Die Krystalle und ihre wässrige Lösung besitzen eine leuchtende, hell rubinrote Farbe; werden sie jedoch einige Male aus reinem Wasser umkrystallisiert, so nimmt ihre Lösung eine dunklere, mehr purpurrote Farbe mit deutlich bläulichem Stich an. Aus dieser Lösung krystallisieren dann nicht mehr die eben beschriebenen flachen Tafeln, sondern Krystalle, welche nach allen Dimensionen ziemlich gleichmäßig entwickelt sind und die, gleichfalls dem triklinen System angehörend, dicktafeligen, rhomboidalen Habitus zeigen. Die mitunter stark verschobenen Flächen sind wohlentwickelt, bilden jedoch, besonders bei größeren Individuen, weniger scharfe, mehr rundliche Kanten und zeigen dann eine matte, schieferige, fast seidenglänzende Oberfläche. Die Farbe, bei größeren Krystallen nur an den Kanten zu erkennen, ist ein dunkles Granatrot. Im auffallenden Licht erscheinen sie fast schwarz.

Beim Liegen am Thonteller verliert das Salz sehr bald einen Teil seines Krystallwassers, indem die Oberfläche matt und die Kanten undurchsichtig werden.

Die Analyse ergibt das Vorliegen eines Dirhodanatochlorids mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser



und führt zu folgenden Werten:

0.1144 g mit Filtrierpapier und dann rasch an der Luft getrocknetes Salz verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 120° 0.0086 g.

0.1240 g, in der gleichen Weise behandelt, verloren 0.0092 g.

Gefunden:	Berechnet für $\left(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2}\right)\text{Cl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:
$\text{H}_2\text{O} = 7.51 \quad 7.42 \%$	7.53 %

Die Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes ergab:

0.1058 g Substanz gaben 0.0496 $\text{CoSO}_4 = 0.01899 \text{ Co}$.

0.1440 g „ „ 0.0674 „ = 0.02580 „

Die Stickstoffbestimmung des entwässerten Salzes ergab:

0.1378 g Substanz gaben bei 706 mm korrigiertem Druck und 17° 32.8 ccm N = 0.0315214 N.

Gefunden:	Berechnet für $\left(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2}\right)\text{Cl}$:
Co = 17.95 17.91 %	17.99 %
N = 25.58 %	25.43 „

Nachstehende Bestimmungen mit einem kurze Zeit an der Luft gelegenen, aber bereits kantenundurchsichtigen Salz bestätigen die rasche Abnahme des Krystallwassers.

0.4100 g Substanz verloren bei 3stündigem Erhitzen auf 120° 0.0288 g an Gewicht.

0.1532 g Substanz verloren, bei der gleichen Behandlung, 0.0092 g an Gewicht.

Die Co-Bestimmung eines solchen Salzes ergab:

0.1406 g Substanz gaben 0.0622 $\text{CoSO}_4 = 0.02381 \text{ Co}$.

Gefunden:	Berechnet für $\left(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2}\right)\text{Cl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:
$\text{H}_2\text{O} = 7.02 \quad 6.00 \%$	7.53 %
Co = 16.92 %	16.64 „

In ihrem Verhalten sind die beiden Chloride einander vollkommen gleich; in Wasser sind sie etwas leichter löslich als das Rhodanid. Die konzentrierte wässerige Lösung wird durch Alkohol auch nach Zusatz von Äther nicht gefällt und zeigt folgende Reaktionen:

Konz. Salzsäure fällt aus derselben sehr bald und vollständig das unveränderte Chlorid als glänzend hellrotes Krystallpulver, unter dem Mikroskop aus kurzen, schiefen Prismen oder rhombischen Blättchen und dünnen, büschelig vereinigten Nadeln bestehend.

Konz. Bromwasserstoffsäure fällt sofort das Bromid in Form rhombischer Blättchen.

Verdünnte Salpetersäure giebt nach kurzem Stehen Abscheidung des Nitrats in Form bronzartig schimmernder Nadelchen, unter dem Mikroskop aus langgestreckten, sechsseitigen Blättchen bestehend, welche gewöhnlich zu vielstrahligen Aggregaten mit einander verbunden sind. Die Fällung ist vollständig.

Schwefelsäure fällt nach längerem Stehen das Sulfat in Form kleiner, wohlausgebildeter, vierkantiger Säulen mit beiderseits zugespitzten Enden.

Jodkalium giebt beim Stehen einen aus feinen, büschelig mit einander verwachsenen, schief zugestutzten Prismen bestehenden Überzug.

Bromkalium fällt unvollständig und erst nach längerem Stehen in Form schiefer, vierseitiger Prismen oder rhomboidaler Blättchen.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sofort ein mattes, rötlichgelbes Krystallmagma aus mikroskopisch kleinen, spitzen Nadelchen.

Kaliumplatinchlorür giebt momentan einen gleichfalls rötlichgelb gefärbten Niederschlag, unter dem Mikroskop aus kleinen, federig zerschlissenen Krystallaggregaten bestehend.

Goldchlorid fällt in Form eines mattgelbbraunen, auch unter dem Mikroskop amorphen Pulvers.

Kaliumbichromat giebt nach kurzem Stehen eine glänzende, aus derben, vierseitigen, fast würfelförmigen Prismen bestehende Abscheidung von dunkelbraunroter Farbe.

Zinnchlorür, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, giebt in konzentrierter Lösung sofort, in verdünnter nach kurzem Reiben mit dem Glasstab einen gelbroth gefärbten, stark glänzenden Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop aus wohlausgebildeten, vierseitigen, geraden Prismen besteht.

Antimonchlorür, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, giebt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorids, sogar bei außerordentlich starker Verdünnung, sofort einen Niederschlag von dünnen, prächtig irisierenden, gelbroten, glänzenden Blättchen. Unter dem Mikroskop besteht derselbe zum größten Teil aus sehr charakteristischen Verwachsungen, welche in ihrer Form auffallend an den Umriss eines Schmetterlings oder einer Libelle mit

ausgebreiteten Flügeln erinnern. Werden die heißen Lösungen zusammengegossen, so krystallisiert beim Erkalten eine Verbindung in blutroten, oft mehrere Centimeter langen, starkglänzenden, flachen Nadeln, welche beim Liegen an der Luft verwittern.

Bleinitrat bewirkt nicht Fällung von Chlorblei, sondern nach längerem Stehen Abscheidung einer Verbindung in derben, bis $\frac{1}{2}$ cm langen, vierseitigen, glänzenden Prismen von blutroter Farbe. Eine ähnliche Verbindung von hellerer, mehr orangegelber Farbe erhält man beim Vereinigen der heißen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorids mit Bleinitrat beim Abkühlen der Lösung in centimeterlangen Krystallen.

Pikrinsäure bewirkt Fällung in Form dünner verfilzter Nadelchen von orangegelber Farbe.

Natriumdithionat, Oxalsäure, Ferro- und Ferricyankalium, Borfluorwasserstoffsäure und Siliciumfluorwasserstoffsäure sind ohne fällende Wirkung.

Wird die heiße, wässrige Lösung des Chlorids mit Ammoniak versetzt, so erscheint dieselbe nach dem Abkühlen ganz von kleinen, blaßroten Blättchen und Nadelchen erfüllt, welche sich bei näherer Untersuchung als chlorfrei erweisen. Dieselben zeigen beim Umkrystallisieren alle für das leichtlösliche Rhodanid als charakteristisch beschriebenen Krystallformen und wurde ihre Identität mit dieser Verbindung durch die Analyse nachgewiesen.

Die Wasserbestimmung der mit Alkohol und Äther gewaschenen, rasch an der Luft getrockneten Verbindung ergab:

0.0818 g Substanz verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 100°
0.0038 g an Gewicht.

0.4332 g Substanz verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 120°
0.0212 g.

Die Co-Bestimmung des in gleicher Weise behandelten Salzes ergab:

0.0802 g Substanz gaben 0.0336 CoSO_4 = 0.01286 Co.

0.0996 g „ „ 0.0416 „ = 0.01592 „

Bei der Stickstoffbestimmung dieser wasserhaltigen Verbindung gaben:

0.1256 g Substanz bei 723 mm korrigiertem Druck und 20° 31.1 ccm N,
= 0.03375905 N.

Gefunden:

Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NCS})_2)\text{SCN} + 1 \text{ aq}$:

H_2O = 4.64 4.89 %

4.84 %

Co = 16.04 15.99 „

16.03 „

N = 26.87 %

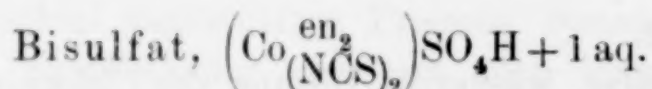
26.43 „

Die Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes lieferte folgende Werte:

0.0778 g	Substanz	gaben	0.0342 CoSO ₄	=	0.01309 Co.
0.0640 g	„	„	0.0284 „	=	0.01087 „
0.0832 g	„	„	0.0364 „	=	0.01393 „

Gefunden:			Berechnet für (Co ^{en₂} (NCS) ₂)SCN.
Co = 16.82	16.89	16.74 %	16.84 %

Aus der ammoniakhaltigen Mutterlauge dieser Verbindung konnte mit Hilfe eines graugrün gefärbten Kobaltchlorür-Doppelsalzes unverändertes leichtlösliches Chlorid isoliert werden; andere Produkte, deren Vorhandensein vielleicht einen Schluss auf die Art dieser eigentümlichen Umlagerung gestattet hätten, waren nicht zu fassen.



Dasselbe wurde in analoger Weise wie das Chlorid durch zweimaliges Eindampfen des leichtlöslichen Rhodanids oder Chlorids mit halbkonzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Der Umsatz war ein fast quantitativer, sofern das Reaktionsgemisch nicht zu stark eingedampft wurde, in welchem Falle Zersetzung eines geringen Teiles die Ausbeute an Sulfat etwas beeinträchtigte.

Wie das Chlorid, so tritt auch das leichtlösliche saure Sulfat in zwei, nicht durch die Zusammensetzung, wohl aber durch das Aussehen von einander verschiedenen Formen auf. Aus saurerer Lösung krystallisiert es in Form dünner, bis zollanger, vierkantiger Säulen mit durch zahlreiche Flächen schief zugestutzten Enden. Diese Krystalle zeigen die rubinrote Farbe des dünntafeligen, leichtlöslichen Chlorids, wie dieses lebhaften Glasglanz und scharf ausgebildete Flächen und Kanten. Die Seitenflächen sind fein gerieft.

Wird dieses Sulfat zweimal aus reinem Wasser umkrystallisiert, so nimmt die Lösung eine dunklere, mehr purpurrote Farbe an. Die nunmehr resultierenden Krystalle zeigen dieselbe Krystallform, jedoch ausgeprägt dicktafeligen Habitus und übertreffen an Grösse und Gewicht bei weitem die vorher beschriebenen Krystalle. Frei entwickelte Individuen zeigen bei schöner und regelmässiger Ausbildung ihrer Flächen rundliche Kanten, eine mattglänzende Oberfläche und tiefdunkelgranatrote Farbe. Im auffallenden Licht er-

scheinen sie vollkommen schwarz. In der Regel werden sie jedoch nicht frei, sondern als kompakte Verwachsungen ohne erkennbare Krystallform erhalten, welche, eng an die Gefäßwandung sich anschmiegend, deren Form wiedergeben und auf der frei sich entwickelnden Fläche grobe, treppenförmige Riefung zeigen.

In dieser Gestalt wurde das Sulfat in großen, bis 7 g schweren Stücken erhalten.

Durch Umkrystallisieren aus schwefelsäurehaltigem Wasser können aus dieser Form die dünnen, prismatischen Säulen wieder zurückerhalten werden.

Das saure Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisulfat enthält in beiden Formen 1 Mol. Krystallwasser und ist luftbeständig. Beim Erhitzen auf 120° giebt es das Wasser ab, verliert dabei aber auch Spuren von Schwefelsäure. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorid; die wässrige Lösung reagiert sauer und giebt mit Baryumsalzen Schwefelsäurereaktion.

Die Analyse bestätigt das Vorliegen eines saueren Sulfats von der angegebenen Zusammensetzung und lieferte folgende Resultate:

0.1276 g des mit Alkohol und Äther gewaschenen lufttrockenen Salzes verloren bei 3stündigem Erhitzen auf 120° 0.0062 g an Gewicht.

0.1212 g des in derselben Weise behandelten Salzes 0.0056 g.

0.2300 g bei 2stündigem Erhitzen auf 110° 0.0098 g an Gewicht.

Die Co-Bestimmung des wasserhaltigen, lufttrockenen Salzes ergab:

0.0624 g Substanz gaben 0.0240 CoSO₄ = 0.08991 Co.

0.1798 g „ „ 0.0682 „ = 0.02611 „

0.1254 g „ „ 0.0470 „ = 0.01799 „

Bei der Stickstoffbestimmung gaben:

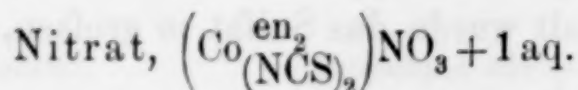
0.1052 g des wasserhaltigen, lufttrockenen Salzes bei 723 mm korrigiertem Druck und 19° 19.7 ccm N, = 0.0215518 N.

0.8854 g des wasserhaltigen, lufttrockenen Salzes gaben beim Umsatz mit BaBr₂ 0.4936 BaSO₄ = 0.2033 SO₄.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NCS})_2)\text{SO}_4\text{H} + 1\text{aq}$:
H ₂ O = 4.50 4.62 4.26 %	4.38 %
Co = 14.72 14.52 14.34 „	14.52 „
N = 20.48 %	20.51 „
SO ₄ = 22.98 „	23.34 „

Ein neutrales Sulfat dieser Reihe darzustellen gelang trotz mehrfacher Versuche nicht. Bei wiederholtem Umkrystallisieren

aus reinem Wasser wurde es immer als saueres Sulfat wieder erhalten; beim Umkrystallisieren aus ammoniakhaltigem Wasser erfolgte, wie beim Chlorid, unter Zersetzung eines Teiles der Verbindung die Bildung von leichtlöslichem Rhodanid.



Dasselbe wurde aus dem leichtlöslichen, saueren Sulfat durch doppelten Umsatz mit der berechneten Menge Baryumnitrat erhalten.

Schneller und gleichfalls vollkommen rein kann die Verbindung erhalten werden durch Versetzen einer konzentrierten, heißen Lösung des Chlorids oder Rhodanids mit halbkonzentrierter Salpetersäure, Lösen der beim Abkühlen fast quantitativ zur Abscheidung gelangenden Nadelchen in reinem Wasser und nochmaliges Umfällen mit Salpetersäure. Die Ausbeute ist fast die theoretische; die überstehende Flüssigkeit erscheint nur schwach rot gefärbt.

Aus Wasser umkrystallisiert bildet das leichtlösliche Nitrat sechsseitige, bis zolllange, brüchige, prismatische Säulen von blutroter Farbe und starkem Glasglanz. Kleinere Krystalle sind wohl ausgebildet und an ihren Enden durch schiefe Flächen zugestutzt; gröfsere, gewöhnlich durch parallele Verwachsung aus kleineren Individuen entstanden, sind sehr zerbrechlich und zeigen eine weniger gute Ausbildung ihrer Flächen.

Das Nitrat ist das am schwersten lösliche Salz der Isorhodanatoreihe; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich und erteilt demselben erst nach längerem Schütteln eine schwach rote Farbe. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser und sind luftbeständig.

Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Dirhodanatodiäthylen-diaminkobaltinitrats + 1 Mol. H_2O und lieferte folgende Werte:

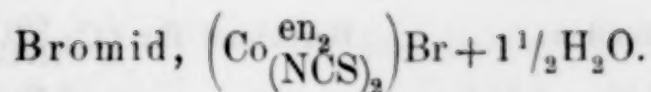
0.1524 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 120° 0.0076 g an Gewicht.

0.1152 g des lufttrockenen Salzes gaben $0.0476 \text{ CoSO}_4 = 0.01822 \text{ Co}$.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben:

0.1320 g Substanz (lufttrocken) bei 719 mm korrigiertem Druck und 17° 31.8 ccm $\text{N}_2 = 0.034805 \text{ N}$.

Gefunden:	Berechnet für $\left(\text{Co}_{(\text{NCS})_2}^{\text{en}_2} \right) \text{NO}_3 + 1 \text{ aq.}$
$\text{H}_2\text{O} = 4.98 \%$	4.79 %
$\text{Co} = 15.81 \%$	15.86 %
$\text{N} = 26.36 \%$	26.25 %



Dasselbe wurde in der gleichen Weise wie das Nitrat aus dem saueren, leichtlöslichen Sulfat durch doppelten Umsatz mit der berechneten Menge Baryumbromid dargestellt.

Im reinen Zustande bildet dieses Bromid trikline, dicktafelige Krystalle von rhomboidalem Habitus, welche der $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthaltenden Form des Chlorids aufsergewöhnlich ähnlich sehen. Sie besitzen jedoch eine etwas heller granatrote Farbe und zeigen sehr häufig durch parallele Verwachsung nach den gröfseren Tafelflächen zwillingsähnliche Gebilde mit einspringenden Winkeln. Diese Art der Ausbildung ist für die Krystalle des Bromids typisch.

Dieselben enthalten $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und verwittern beim Liegen an der Luft, indem sie undurchsichtig werden und eine matte, hellrote Farbe annehmen.

In Wasser ist die Verbindung etwas schwerer löslich als das Chlorid, seine Lösung zeigt die den Verbindungen der leichtlöslichen Reihe eigentümliche rubinrote Farbe. In derselben läfst sich Brom mittels Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nicht nachweisen, weil dieses im Momente des Freiwerdens sofort zur Oxydation der Rhodangruppen verwendet wird.

Seine Entstehung und die Analyse charakterisieren das Salz hinlänglich als ein Bromid von der angegebenen Zusammensetzung; letztere ergab folgende Werte:

Bei der Wasserbestimmung des mit Alkohol und Äther gewaschenen, rasch an der Luft getrockneten Salzes verloren:

0.1334 g Substanz bei 2stündigem Erhitzen auf 120° 0.0088 g an Gewicht.

0.2006 g „ 0.0132 g an Gewicht.

Bei der Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes gaben:

0.1262 g Substanz 0.0524 CoSO_4 = 0.02006 Co.

0.0792 g „ 0.0326 „ = 0.01248 „

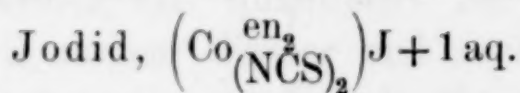
Bei der Stickstoffbestimmung lieferten:

0.1164 g der bei 120° entwässerten Substanz bei 726 mm korrigiertem Druck und 17° 23.8 ccm N, = 0.0263228 N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{NCS})_2})\text{Br} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:
$\text{H}_2\text{O} = 6.59 \quad 6.58 \%$	6.70%

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{NCS})_2})\text{Br}$:
$\text{Co} = 15.89 \quad 15.76 \%$	15.87%
$\text{N} = 22.61 \%$	22.42%

Das leichtlösliche Bromid wird in derselben, eben beschriebenen Form und gleichfalls vollkommen rein beim zweimaligen Eindampfen des leichtlöslichen Rhodanids mit einem Überschuss an Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisieren des resultierenden Salzurückstandes aus reinem Wasser erhalten.



Zu seiner Darstellung wurde eine Lösung des leichtlöslichen Chlorids mit einem Überschuss an Jodkalium in wässriger Lösung versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Aus der noch warmen Flüssigkeit, fast vollständig aber beim Abkühlen, schieden sich dünne, büschelig mit einander vereinigte, prismatische Nadelchen von hellroter Farbe ab, welche, nochmals in gleicher Weise mit Jodkalium behandelt und schliesslich aus Wasser mehrmals umkrystallisiert wurden.

Das so erhaltene Jodid krystallisiert in Form von etwa 1 cm langen, dünnen, vierkantigen Prismen mit domatischen Enden, welche entweder zu Büscheln oder zu sphärischen, vielstrahligen Aggregaten mit einander vereinigt sind. Mitunter wird es auch in Form feiner, hellrot gefärbter, sammetartige Überzüge bildender Nadelchen erhalten.

Das Jodid besitzt eine mehr gelbrote Farbe und ist in Wasser noch schwerer als das Bromid löslich. In der wässrigen Lösung lässt sich Jod mittels Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff leicht nachweisen, desgleichen im trockenen Salz beim Erhitzen für sich oder mit konz. Schwefelsäure.

Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser und verwitern beim längeren Liegen an der Luft. Die Analyse stimmt auf die angegebene Formel eines Jodids mit 1 Mol. Krystallwasser und gab folgende Werte:

0.1088 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 110° 0.0044 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NCS})_2)\text{J} + 1\text{H}_2\text{O}$:
$\text{H}_2\text{O} = 4.04\%$	4.08 %

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NCS})_2)\text{J}$:
$\text{Co} = 14.14\%$	14.11 %

B. Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2)\text{X}$.
(Schwerlösliche Reihe.)

Chlorid, $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2)\text{Cl} + 1\text{aq.}$

Dasselbe bildet den fast ausschliesslichen Bestandteil des bei der Darstellung der Dirhodanatoverbindungen resultierenden, schwerlöslichen Anteiles, dessen Entstehung und Isolierung eingangs beschrieben worden ist.

Die weitere Reinigung geschieht sehr leicht durch Umkrystallisieren aus reinem Wasser, in welchem es seinen Beimengungen gegenüber so grosse Löslichkeitsunterschiede zeigt, dass dieselben schon beim ersten Umkrystallisieren fast vollständig in der Mutterlauge zurückbleiben. Bei nochmaligem Umkrystallisieren wird es völlig rein erhalten.

Aus der heissen, konzentrierten Lösung krystallisiert das schwerlösliche Chlorid in Gestalt gesonderter, etwa $\frac{1}{2}$ cm langer, vierseitiger, dünner Nadeln oder Prismen mit schiefen Endflächen von leuchtend gelbroter Farbe und bronzartigem Schimmer.

Aus verdünnter Lösung auskrystallisiert bildet es vierseitige, durch parallele Verwachsung aus den Nadeln entstandene und daher nach der Längsaxe geriefte, flache Prismen oder langgestreckte Tafeln, welche zumeist nach der kürzeren Tafelkante unter spitzen Winkeln mit einander verwachsen sind, auch häufig kreuzförmige Durchwachsungen zeigen.

Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhaltene Krystalle zeigen die eben erwähnte Riefung ihrer Flächen nicht mehr; sie bilden vierkantige, flache Prismen von rhomboidalem Habitus mit ausserordentlich scharf ausgebildeten, lebhaft spiegelnden Flächen, im auffallenden Lichte von tiefdunkelgranatroter, fast schwarzer Farbe. Die einzelnen Krystalle erreichen durchschnittlich eine Länge von 1 cm und zeigen gleichfalls häufig kreuzförmige Durchwachsung.

Das schwerlösliche Chlorid krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, welches beim Liegen an der Luft zum Teil weggeht. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich; in warmem löst es sich leichter, immerhin aber bei weitem weniger als sein leichtlösliches Isomeres. Die konzentrierte wässrige Lösung, welche die für alle Verbindungen dieser Reihe typische, leuchtend gelbrote Farbe zeigt, wird durch Alkohol, auch nach Zusatz von Äther, nicht gefällt und verhält sich gegen Fällungsmittel vollständig wie das leichtlösliche Chlorid. Jedoch zeigen die analogen Fällungen grofse Unterschiede in Form und Aussehen.

Konz. Salzsäure fällt dieselbe sofort und vollständig als unverändertes Chlorid in Form eines hellgelbroten Krystallpulvers, unter dem Mikroskop aus mehr oder minder kugeligen oder strahligen Aggregaten feiner prismatischer Nadelchen bestehend.

Konz. Bromwasserstoffsäure giebt sofort einen mattgelbroten Niederschlag aus mikroskopisch kleinen, warzenförmigen Aggregaten, ohne Beimengung gröfserer Krystallindividuen.

Salpetersäure fällt sofort das Nitrat in Form glänzender, blutroter Kryställchen, unter dem Mikroskop aus kleinen, zugespitzten, häufig zu regelmäfsig sechsstrahligen Sternen verwachsenen Nadelchen bestehend.

Schwefelsäure fällt unvollständig und erst nach längerem Stehen in Form kleiner, rhombischer Tafelchen.

Bromkalium fällt ähnlich wie Bromwasserstoffsäure, neben vielstrahligen, aus gröfseren Krystallen gebildeten Sternen.

Jodkalium fällt nach kurzem Stehen das Jodid als glänzend rotbraunes Krystallpulver, unter dem Mikroskop aus Gruppen dicktafeliger Krystalle bestehend.

Wasserstoffplatinchlorid giebt momentan einen gelbroten, auch unter dem Mikroskop amorphen Niederschlag.

Kaliumplatinchlorür und Goldchlorid geben gleichfalls amorphe Fällungen von gelbbrauner, resp. hellgelber Farbe.

Kaliumbichromat giebt in konzentrierter Lösung sofort, in verdünnter beim Rühren mit dem Glasstabe eine glänzend braunrote Abscheidung, unter dem Mikroskop aus kleinen, kurzen, schief zugestutzten Prismen bestehend.

Bleinitrat fällt nach kurzem Stehen fast vollständig eine Verbindung in vierseitigen, an beiden Enden zugespitzten Säulen von blutroter Farbe.

Zinnchlorür, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, bewirkt in der salzsauerer Lösung des Chlorids Abscheidung eines stark glänzenden, blutrot gefärbten Körpers, unter dem Mikroskop aus einem Gemenge von sehr gut ausgebildeten Würfeln und undeutlichen, rundlichen Krystallaggregaten bestehend.

Antimonchlorür giebt in verdünnter, stark salzsauerer Lösung des Chlorids nach kurzem Stehen vollständige Fällung in Gestalt feiner, dunkelroter Nadelchen, welche unter dem Mikroskop die Form kleiner, schief zugestutzter, mit einander zu vielstrahligen Aggregaten vereiniger, vierseitiger Prismen zeigen.

Pikrinsäure fällt in Form eines gelbroten, aus kleinen verfilzten Nadelchen bestehenden Niederschlages.

Natriumdithionat, Oxalsäure, Ferri- und Ferrocyankalium, Borfluorwasserstoffsäure und Siliciumfluorwasserstoffsäure sind, wie beim leichtlöslichen Chlorid, ohne fällende Wirkung.

Die Analyse dieses Chlorids, welches den Ausgangspunkt für die Darstellung sämtlicher Verbindungen dieser Reihe bildet, bestätigt das Vorliegen eines Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltichlorids mit 1 Mol. Krystallwasser und lieferte folgende Resultate:

Bei der Wasserbestimmung des mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Salzes verloren beim zweistündigen Erhitzen auf 120°:

0.2622 g	Substanz	0.0120 g	an Gewicht.
0.3674 g	„	0.0182 g	„
0.1192 g	„	0.0054 g	„
0.1348 g	„	0.0068 g	„
0.0836 g	„	0.0044 g	„
0.0934 g	„	0.0046 g	„

Gefunden:						Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2})\text{Cl} + 1 \text{ aq.}$
H ₂ O = 4.57	4.95	4.53	5.03	5.26	4.92 %	5.15 %

Die Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes ergab:

0.1305 g	Substanz	gaben	0.0615	CoSO ₄	=	0.02354	Co.
0.0842 g	„	„	0.0398	„	=	0.01523	„
0.0626 g	„	„	0.0294	„	=	0.01125	„
0.0888 g	„	„	0.0414	„	=	0.01592	„

Bei der Stickstoffbestimmung des entwässerten Salzes gaben:

0.1378 g Substanz bei 706 mm korrigiertem Druck und 17°
32.8 ccm N, = 0.03526 N.

Gefunden:				Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2})\text{Cl}$.	
Co	= 18.03	18.08	17.97	17.94 %	17.99 %
N	= 25.58	%			25.43 „

Die Einwirkung von Ammoniak auf eine heiße Lösung des schwerlöslichen Chlorids gestaltet sich wesentlich anders als bei dem leichtlöslichen Isomeren.

Beim Abkühlen der Lösung erhält man keinerlei Abscheidung; beim Eindampfen resultiert eine durchsichtige, glasartige, strukturlose Masse, aus welcher krystallisierende Bestandteile nicht isoliert werden können. Es hat dabei offenbar tiefgehende Zersetzung stattgefunden.

Rhodanid, $(\text{Co}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}})\text{SCN}$.

Zu seiner Darstellung wurde eine wässrige Lösung des Chlorids mit Rhodankalium versetzt und auch einige Minuten im gelinden Sieden erhalten. Die beim Abkühlen sich abscheidenden Krystalle, derbe Prismen von blutroter Farbe, enthielten noch ziemlich viel Chlorid beigemischt und wurden deshalb nochmals in gleicher Weise behandelt, ihre Mutterlauge nach Zusatz von Rhodankalium gleichfalls aufgekocht und eingedampft. Die nunmehr aus beiden Lösungen beim Stehen über Nacht ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, mit Wasser gewaschen und zu ihrer Reinigung einige Male umkrystallisiert.

Das Rhodanid bildet kurze, höchstens 4—5 mm lange, derbe, vierseitige Prismen von blutroter Farbe und starkem Glasglanz. Dieselben endigen mit einer schiefen Fläche und zeigen häufig zwillingsähnliche Verwachsungen mit einspringenden Winkeln. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich und bilden so ziemlich das am schwersten lösliche Salz dieser Reihe.

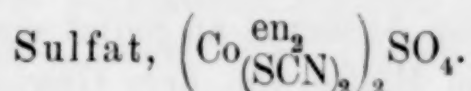
Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht, enthalten also kein Wasser.

Die Co-Bestimmung des mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Salzes ergab:

0.1204 g Substanz	gaben	0.0536	CoSO_4	=	0.02052	Co.
0.1108 g	„	„	0.0486	„	=	0.0186 „

Gefunden:		Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2})\text{SCN}$:
Co	= 17.04 16.78 %	16.84 %

Das schwerlösliche Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid wird auch direkt als Hauptbestandteil des „schwerlöslichen Anteiles“ erhalten, wenn bei der Darstellung der Dirhodanatoverbindungen ein großer Überschuss an Rhodankalium angewendet wird.



Das neutrale Sulfat wurde durch Eindampfen des Chlorids mit halbverdünnter Schwefelsäure erhalten.

Zu seiner Darstellung wurde die heisse, wässrige Lösung des Chlorids mit einem Überschuss von mit gleichen Teilen Wasser verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Die heisse Flüssigkeit wurde hierauf auf dem Wasserbade auf ungefähr $\frac{2}{3}$ ihres Volumens eingedampft und dann an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen.

Nach ungefähr zwei Tagen hatte sich am Boden der Schale eine lose zusammenhängende Kruste aus kugeligen oder traubigen Aggregaten abgeschieden, deren Zusammensetzung aus überaus feinen Nadelchen auch mit der Lupe nur in vereinzelt Fäden zu erkennen war.

Diese Abscheidung erwies sich als noch stark mit Chlorid verunreinigtes Sulfat und wurde deshalb in der eben beschriebenen Weise nochmals mit halbverdünnter Schwefelsäure behandelt.

Das nunmehr nach ein bis zwei Tagen abgeschiedene Produkt zeigte das gleiche Aussehen wie das vorhin beschriebene und enthielt noch immer geringe Mengen von Chlorid beigemischt. Es zeigte sich dies in dem ungleichmässigen Aussehen des aus Wasser umkrystallisierten Salzes, sowie durch das Auftreten kleiner Bläschen von Salzsäure beim Übergiessen mit konz. Schwefelsäure.

Erst bei nochmaliger Behandlung mit Schwefelsäure wurde ein Produkt erhalten, welches vollkommen chlorfrei war und beim Umkrystallisieren reines Sulfat in der gleich zu beschreibenden Form gab.

Das Chlorid dieser Reihe erweist sich der Einwirkung von Schwefelsäure gegenüber als bedeutend weniger widerstandsfähig wie sein leichtlösliches Isomeres. Die stark schwefelsäurehaltigen Mutterlaugen dieser Darstellung enthalten, wie schon ihre intensive Farbe anzeigt, noch beträchtliche Mengen an Substanz gelöst. Ein geringer Teil derselben scheidet sich denn auch nach tagelangem Stehen, etwas reichlicher auf Zusatz von gleichen Volumen Alkohol

und Äther, in Form eines feinen, hellroten Schlammes ab, der größte Teil bleibt jedoch in Lösung und wird bei dem Versuche, durch Eindampfen seine Abscheidung zu veranlassen, vollständig zerstört.

Entsprechend dieser geringen Beständigkeit gegen Schwefelsäure ist denn auch die Ausbeute an Sulfat eine ziemlich ungünstige und beträgt kaum die Hälfte von dem Gewichte des angewandten Chlorids.

Das neutrale, schwerlösliche Sulfat krystallisiert in Form dünner, zerbrechlicher, aber wohl ausgebildeter, rhomboidaler Tafeln von gelbroter Farbe. Dieselben zeigen auf den größeren Flächen zarte Riefung und sind, gewöhnlich parallel mit einander verwachsen, zu größeren Gruppen vereinigt. Gröfse der Krystalle höchstens 5 mm nach der längeren Tafelkante.

In Wasser sind sie ziemlich schwer mit gelbroter Farbe löslich, die Lösung reagiert neutral und giebt mit Baryumsalzen Schwefelsäurereaktion.

Die Krystalle verwittern außerordentlich schnell beim Liegen an der Luft oder beim Waschen mit Alkohol schon binnen einigen Minuten. Ihre Analyse bestätigt das Vorliegen eines neutralen Sulfats mit 5 oder 6 Mol. Krystallwasser und ergab folgendes:

0.0926 g des durch Ausbreiten auf Filtrierpapier rasch an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 110° 0.0118 g.

0.2214 g des mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Salzes verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 110° 0.0244 g.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2})\text{SO}_4$:
	+ 5H ₂ O + 6H ₂ O
H ₂ O = 12.74 10.74 %	11.57 13.58 %

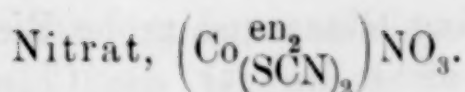
Bei der Co-Bestimmung des bei 110° entwässerten Salzes gaben:

0.0830 g Substanz	0.0376 CoSO ₄	=	0.01439 Co.
0.0526 g „	0.0236 „	=	0.00936 „

Beim Umsatz mit BaBr₂ gaben:

0.8464 g des bei 110° entwässerten Salzes 0.2712 Ba SO₄ = 0.1167 SO₄.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2})\text{SO}_4$:
Co = 17.33 17.26 %	17.34 %
SO ₄ = 13.76 %	13.96 %



Dieses Salz wurde aus dem neutralen Sulfat durch doppelten Umsatz mit der berechneten Menge Baryumnitrat dargestellt.

Schneller wird die Verbindung erhalten beim Versetzen einer heißen, konzentrierten Lösung des Chlorids mit halbverdünnter Salpetersäure und Erwärmen, Auflösen der beim Abkühlen fast quantitativ erfolgenden krystallinischen Abscheidung in reinem Wasser und nochmaligem Umfällen mit Salpetersäure.

Aus Wasser umkrystallisiert bildet das schwerlösliche Nitrat ein lebhaft glitzerndes, blutrotes Krystallpulver, dessen Zusammensetzung aus sehr kleinen, aber gut ausgebildeten, vierseitigen Prismen mit zugespitzten Enden nur unter dem Mikroskop zu erkennen ist. In Wasser ist es noch schwerer löslich als das Chlorid.

Das mit Alkohol und Äther gewaschene lufttrockene Salz verliert bei zweistündigem Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes:

Bei der Co-Bestimmung des lufttrockenen Salzes gaben:

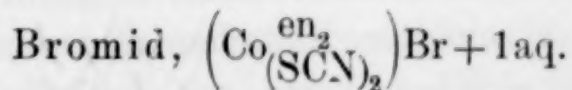
0.0526 g Substanz 0.0228 CoSO₄ = 0.008729 Co.

Bei der Stickstoffbestimmung des lufttrockenen Salzes gaben:

0.0960 g Substanz bei 727 mm korrig. Druck und 18° 24 ccm N,
= 0.026460 N.

Gefunden:	Berechnet für $\left(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{SCN})_2} \right) \text{NO}_3$:
Co = 16.59 %	16.66 %
N = 27.56 „	27.47 „

Das Ergebnis der Analyse bestätigt somit das Vorliegen eines Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltinitrats.



Diese Verbindung wurde ausschliesslich aus dem neutralen, schwerlöslichen Sulfat durch Umsatz mit der berechneten Menge Baryumbromid dargestellt.

Das schwerlösliche Bromid bildet kleine, 3—4 mm im Durchmesser enthaltende, vierseitige, undeutlich ausgebildete, zerbrechliche, flache Tafeln von gelbroter Farbe. Dieselben sehen den gerieften Krystallen des schwerlöslichen Chlorids sehr ähnlich, be-

sitzen wie diese starken Glanz und grobe Riefung nach der Längsaxe, zeigen jedoch nicht die für das Chlorid charakteristischen Verwachsungen, sondern sind stets frei entwickelt.

Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie beim Liegen an der Luft sehr bald und fast vollständig verlieren.

Die Identität dieser Verbindung mit einem Bromid von der angegebenen Zusammensetzung, dessen Bildung nach der Darstellungsweise auch zu erwarten ist, wird durch die Analyse bestätigt. Dieselbe lieferte folgende Werte:

0.0932 g des mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Salzes verloren bei 3stündigem Erhitzen auf 120° 0.0040 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2)\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$:
$\text{H}_2\text{O} = 4.29 \%$	4.56 %

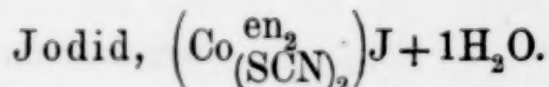
Die Co-Bestimmung der bei 120° entwässerten Verbindung ergab:

0.0892 g Substanz gaben 0.0374 $\text{CoSO}_4 = 0.01431 \text{ Co}$.

Bei der Stickstoffbestimmung des entwässerten Salzes gaben:

0.1124 g Substanz bei 724 mm korrigiertem Druck und 17° 23 ccm N, = 0.025369 N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2)\text{Br}$:
$\text{Co} = 16.04 \%$	15.87 %
$\text{N} = 22.57 \%$	22.42 %



Seine Darstellung erfolgte in derselben Weise wie die des Jodids der Diisorhodanatoreihe.

Eine nicht zu konzentrierte Lösung des schwerlöslichen Chlorids wurde mit einem Überschufs von Jodkalium versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abkühlen in Form von dunkelbraunroten, zu Gruppen vereinigten Blättchen abgeschiedene Verbindung wurde nochmals in gleicher Weise mit Jodkalium behandelt, die nunmehr resultirenden Krystalle mit Wasser gewaschen und wiederholt umkrystallisiert.

In den Mutterlaugen zurückgebliebenes Jodid konnte durch Eindampfen wieder gewonnen werden.

Das schwerlösliche Jodid bildet kleine, nur mit der Lupe erkennbare, dicktafelige Krystalle von wahrscheinlich asymmetrischem Typus.

Dieselben sind nur selten frei entwickelt, sondern meistens zu kleinen, pyramidalen oder bäumchenförmigen Gruppen von braunroter Farbe vereinigt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung verwachsen die einzelnen Individuen sehr häufig zu gerieften Lamellen, welche, zu rundlichen, kompakten Aggregaten zusammengeballt, Eisenrosen ähnliche Gebilde von fast schwarzer Farbe geben.

Das Salz enthält 1 Mol. Wasser und verwittert beim Liegen an der Luft. In wässriger Lösung zeigt es eine dunklere Farbe als die übrigen, zu dieser Reihe gehörigen Verbindungen; dieselbe giebt mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff Jodreaktion.

Eigenschaften und Entstehungsweise charakterisieren das Salz hinlänglich als ein Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltjodid, was auch in den Resultaten der Analyse eine Bestätigung findet:

0.1035 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 2 stündigem Erhitzen auf 120° 0.0036 g.

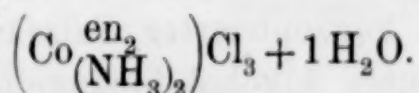
Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{SCN})_2})\text{J} + 1\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O} = 3.48\%$	4.08 %

Bei der Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes gaben:

0.0998 g Substanz 0.0374 $\text{CoSO}_4 = 0.01431 \text{ Co}$.

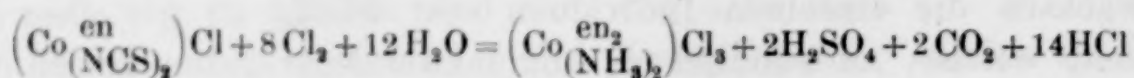
Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{SCN})_2})\text{J}$:
$\text{Co} = 14.33\%$	14.11 %

Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid,



Wird in die kalte wässrige Lösung einer Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltverbindung Chlor eingeleitet, so ist in der ersten Zeitdauer der Einwirkung aufser einer geringen Erwärmung, keine Reaktion zu beobachten. Bei längerem Einleiten nimmt die Erwärmung rasch zu, und es beginnen aus der Flüssigkeit kleine Gasbläschen zu entweichen, wobei diese ihre feurig-rote Farbe verliert und eine Mischfarbe von gelb und rot annimmt. Bei fortgesetztem Einleiten steigt die Temperatur bis fast zur Siedehitze, die Gasentwicklung wird lebhafter, fast stürmisch und läßt dann allmählich in demselben Masse nach, als die Flüssigkeit ihre Mischfarbe verliert und eine rein gelbe Farbe annimmt. Ist diese erreicht, was je nach der angewendeten Menge in 5—10 Minuten der Fall ist, so ist die Reaktion beendet und in der nunmehr ziemlich stark schwefelsäure-

haltigen Lösung befindet sich das Diäthylendiammindiaminkobaltchlorid, welches aus der Diisorhodanatoverbindung in fast quantitativem Umsatz nach der Gleichung:



entstanden ist.

Zur Darstellung dieser Verbindung in größerer Menge wurde Chlor in die heisse Lösung (3:100) des Diisorhodanatochlorids eingeleitet und diese während des Einleitens noch erwärmt. Die Reaktion verlief dabei in der beschriebenen Weise, jedoch bei weitem schneller, und war, je nach der angewendeten Menge, in 1—2 Minuten beendet. Die rein gelb gefärbte Lösung wurde hierauf auf dem Wasserbade bis zu etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen.

Nach einigen Stunden hatte sich der größte Teil der Diäthylendiammindiamminverbindung in Gestalt von derben, vierseitigen, mitunter mehrere Centimeter langen, asymmetrischen Säulen von hellgoldgelber Farbe abgeschieden, welche einen zwischen 1 und 2 Molekülen schwankenden Wassergehalt zeigten und Spuren von Schwefelsäure enthielten.

Die Ausbeute an solchem rohen Salz betrug bei 3.1 g des Diisorhodanatochlorids 2.48 g, das ist 80% der theoretischen.

Die weitere Reinigung erfolgte, da die Verbindung aus reinem Wasser nur langsam umkrystallisiert, in der Weise, daß die warme wässerige Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt und dem Gemisch solange absoluter Alkohol hinzugefügt wurde, als sich der entstehende Niederschlag beim Umrühren noch löste. Beim Stehen über Nacht war dann fast sämtliches Luteosalz in Form dünner, hellgelber, rasch verwitternder prismatischer Nadelchen abgeschieden, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in möglichst wenig Wasser gelöst, der langsamen Krystallisation überlassen wurden.

Das so erhaltene reine Salz krystallisiert in Form von asymmetrischen, zumeist dicktafeligen, flächenreichen Krystallen, häufig auch in wohlausgebildeten, schiefen, vierseitigen Pyramiden, deren Spitzen durch eine gerade Fläche abgestumpft sind. Prismatische Formen finden sich nur vereinzelt. Die Krystalle sind durchsichtig, von bernsteingelber Farbe und vollkommen luftbeständig. In Wasser sind sie sehr leicht, immerhin etwas schwerer löslich als das Triäthylendiaminkobaltchlorid.

Die wässrige Lösung wird durch Alkohol vollständig gefällt und giebt die typischen Luteosalzreaktionen:

Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Jodkalium fallen sofort die entsprechenden Salze in Form eines glänzenden, hellgelben Krystallpulvers.

Kaliumplatinchlorür giebt auch in ganz verdünnter Lösung sofort Abscheidung von hellgelben, dünnen, stark irisierenden Blättchen. Wasserstoffplatinchlorid fällt vierseitige, dünne, dunkelgelbe Blättchen mit starkem Metallglanz.

Goldchlorid giebt sofort Abscheidung von glänzenden, schön goldgelben Nadeln.

Quecksilberchlorid fällt in verdünnter, kalter und neutraler Lösung in Form vierseitiger, schwach gelb gefärbter Blättchen. In der Hitze und in stark salzsaurer Lösung erfolgt beim Abkühlen Abscheidung von langen, matt glänzenden, dünnen, hellgelben Nadeln.

Zinnchlorür in salzsaurer und heißer Lösung giebt beim Abkühlen lange, seidenartigglänzende, flache Nadeln von gelber Farbe.

Das Diäthylendiamindiaminkobaltchlorid enthält 1 Molekül Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0.1544 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 120° 0.0084 g an Gewicht.

0.2028 g des in derselben Weise behandelten Salzes 0.0110 g.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NH}_3)_2)\text{Cl}_3 + 1 \text{ aq.}$
$\text{H}_2\text{O} = 5.44 \quad 5.42 \%$	5.32 %

Bei der Co-Bestimmung des bei 120° entwässerten Salzes gaben:

0.1406 g Substanz 0.0672 $\text{CoSO}_4 = 0.0257 \text{ Co.}$

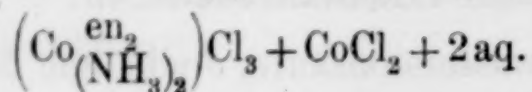
0.1048 g „ 0.0512 „ = 0.0196 „

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1119 g des bei 120° entwässerten Salzes gaben bei 725 mm korrigiertem Druck und 15° 26.4 ccm N = 0.029422 N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NH}_3)_2)\text{Cl}_3$:
Co = 18.27 18.70 %	18.62 %
N = 26.28 %	26.32 „

Diäthylendiamindiamminkobaltichloridkobaltchlorür-
doppelsalz,



Wie das Triäthylendiaminkobaltichlorid, so giebt auch das eben beschriebene Diäthylendiamindiamminkobaltichlorid mit Kobaltchlorür eine charakteristische, durch Wasser sofort in die beiden Komponenten zerfallende Doppelverbindung.

Zu ihrer Darstellung wird das Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid in einer kleinen Schale in möglichst wenig Wasser heiss gelöst, mit einem Überschuss an festem Kobaltchlorür versetzt und gekocht. Man erhält eine dickliche, blaugrün gefärbte Lösung, welche, nachdem sie ca. 40 Sekunden lang im gelinden Sieden erhalten worden war, mit dem zehnfachen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und abermals aufgekocht wird.

Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, zuerst mit konzentrierter Salzsäure, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen.

Das Salz bildet bis 1 cm lange, vierseitige, dünne und spröde glänzende Blättchen, welche gewöhnlich zu Büscheln mit einander vereinigt sind. Dieselben zeigen starken Dichroismus: rötlich oder braunroth im durchfallenden, dunkelgrün, fast schwarz im auffallenden Lichte.

Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, welches sie nicht beim Liegen an der Luft oder beim Waschen mit absolutem Alkohol, sehr leicht jedoch schon bei geringem Erwärmen abgeben, wobei sie eine matte, lauchgrüne Farbe annehmen. Die entwässerten Krystalle ziehen dann beim Liegen an der Luft Wasser an, werden durchsichtig und erhalten ihre ursprüngliche Farbe wieder.

In ihrer am meisten charakteristischen Form erhält man die Verbindung, wenn sie aus der heissen, konzentrierten Lösung durch Reiben mit dem Glasstab zur Abscheidung gebracht wird; sie bildet dann kleine, silberglänzende, graugrüne oder rötlichgraue Schuppen oder Blättchen, welche im übrigen das gleiche Verhalten wie die oben beschriebene Form zeigen: beim Erwärmen werden sie lauchgrün und zerfallen beim Benetzen mit Wasser momentan zu einem gelben Pulver von $\left(\text{Co}_{(\text{NH}_3)_2}^{\text{en}_2}\right)\text{Cl}_3$, während die überstehende Flüssigkeit die hellrote Farbe einer Kobaltchlorürlösung zeigt.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes:

0.1095 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 1stündigem Erhitzen auf 100° 0.0085 g.

Die Co-Bestimmung des lufttrockenen Salzes ergab:

0.0826 g Substanz gaben 0.0528 CoSO₄ = 0.02021 Co.

Gefunden:	Berechnet für	$(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{NH}_3)_2})\text{Cl}_3 + \text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}:$
H ₂ O = 7.76 %		7.39 %
Co = 24.46 „		24.47 „

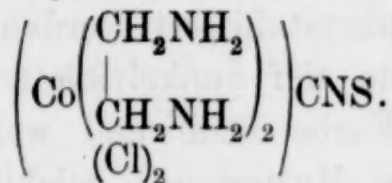
Bei der Co-Bestimmung des entwässerten Salzes gaben:

0.1010 g Substanz 0.0696 CoSO₄ = 0.02664 Co.

Gefunden:	Berechnet für	$(\text{Co}^{\text{en}_2}_{(\text{NH}_3)_2})\text{Cl}_3 + \text{CoCl}_2:$
Co = 26.38 %		26.45 %

Der Zerfall der Verbindung in Hexamminsalz und Kobaltchlorür sowie der Befund der Analyse charakterisieren dieselbe hinlänglich als ein Doppelsalz von Diäthylendiamindiaminkobaltichlorid mit Kobaltchlorür von der für dasselbe angegebenen Zusammensetzung.

Dichlorodiäthylendiaminkobaltirhodanid,



Dasselbe entsteht als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Diäthylendiaminpraseochlorids mit Rhodankalium. Das fast quantitativ abgeschiedene Salz wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus warmem Wasser, in welchem es unverhältnismäßig mehr löslich ist, schnell umkrystallisiert. Zu hohes und längeres Erwärmen sind dabei zu vermeiden, weil sonst Bildung von Mono- resp. Dirhodanatoverbindungen eintritt, welche Umlagerung auch bei größter Vorsicht nicht vollständig vermieden werden kann.

Umkrystallisiert bildet dieses Rhodanid kleine, glasglänzende, smaragdgrüne, durchsichtige Krystalle, welche nur unter dem Mikroskop als kurze, unregelmäßig sechsseitige Platten zu erkennen sind.

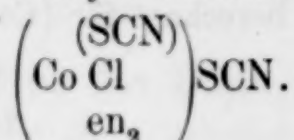
Das lufttrockene Salz verliert bei längerem Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser.

Die Co-Bestimmung des lufttrockenen Salzes ergab:

0.1324 g Substanz gaben 0.0674 $\text{CoSO}_4 = 0.025806 \text{ Co}$.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co}^{\text{en}_2} \text{Cl}_2) \text{SCN}$:
Co = 19.48 %	19.31 %

Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid,



Diese Verbindung entsteht beim Kochen ganz konzentrierter Lösungen von Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und Rhodan-
kalium in der bei der Darstellung der Dirhodanatoverbindungen an-
gegebenen Weise.

Die Isolierung der Verbindung aus dem Reaktionsgemisch er-
folgte in der Weise, daß die violettschwarz gefärbte Krystallmasse
mit viel kaltem Wasser ausgelaugt, abgesaugt und der Rückstand
noch zweimal in der gleichen Weise behandelt wurde.

Die so erhaltene, braun- bis violettrot gefärbte, krystallinische
Masse lagert sich beim Erhitzen mit Wasser außerordentlich leicht,
unter Bildung von Verbindungen der Dirhodanatoreihe um und
mußte daher zur Vermeidung von Dissoziationswirkungen aus mög-
lichst wenig Wasser umkrystallisiert werden. Beim Abkühlen der
Lösung krystallisierte ein tief dunkelviolettrotes Salz, das sich in
Wasser mit blauroter Farbe löste und welchem sich beim voll-
ständigen Abkühlen der Mutterlauge reichlich Krystalle von Di-
rhodanatoverbindungen beimengten. Es wurde daher nochmals in
möglichst wenig Wasser gelöst, die aus der noch warmen Flüssig-
keit zur Abscheidung gelangten Krystalle schnell abgesaugt, zuerst
mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

Aus der Mutterlauge schieden sich beim vollständigen Abkühlen
noch ziemliche Mengen derselben Verbindung ab, jedoch reichlich
vermengt mit roten Krystallen der Dirhodanatoreihe.

Das reine Salz bildet harte, scharfkantige, tafelförmige, un-
durchsichtige Krystalle, meist jedoch nur Fragmente von solchen,
von rein schwarzer Farbe. In kaltem Wasser ist es sehr schwer,
leichter in warmem, mit tiefdunkelblauer Farbe, löslich.

Beim Erhitzen in wässriger Lösung lagert es sich, wie schon
erwähnt, um, unter Bildung der beiden isomeren Dirhodanatochloride;
dementsprechend liefern die bei der Darstellung resultierenden

Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten beim Eindampfen ausschliesslich Verbindungen dieser Körperklasse.

Das lufttrockene Salz verliert beim Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt giebt es keinerlei Gasentwicklung, wodurch das Vorliegen eines Chlorids als ausgeschlossen erscheint.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgendes:

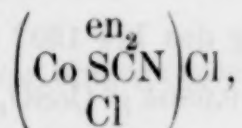
0.1136 g Substanz gaben 0.0534 $\text{CoSO}_4 = 0.020446 \text{ Co}$.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben:

0.1230 g des lufttrockenen Salzes bei 224 mm korrigiertem Druck und 18° 28.6 ccm N = 0.0313742 N.

Gefunden:	Berechnet für $\left(\begin{smallmatrix} \text{Co} & \text{en}_2 \\ & \text{SCN} \\ & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right) \text{SCN}$:
Co = 17.99 %	17.99 %
N = 25.50 „	25.43 „

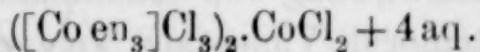
Aus dieser Verbindung wurde durch Eindampfen mit Salzsäure, Aufnehmen des fast bis zur Trockne eingeeampften Rückstandes in Wasser und Versetzen dieser Lösung mit Alkohol und Äther das dieser Verbindungsreihe entsprechende Chlorid,



erhalten.

Dasselbe bildet, aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisiert, kleine, 1—2 mm im Durchmesser enthaltende, vierseitige, zu Gruppen vereinigte Blättchen von dunkelvioletter Farbe. Dieselben sind luftbeständig und in Wasser sehr leicht löslich.

Triäthylendiaminkobaltchloridkobaltchlorürdoppelsalz,



Wie schon erwähnt, entsteht diese Verbindung als Nebenprodukt bei der Darstellung von grünem Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, wenn dabei ein Überschuss an Kobaltchlorür angewendet wurde.

Aus ihren Komponenten kann sie in genau derselben Weise, wie das analoge Salz des Diäthylendiamindiamminkobaltchlorids dargestellt werden, indem man die heisse, konzentrierte Lösung der

Triäthylendiaminverbindung mit festem Kobaltchlorür versetzt und bei Gegenwart von konz. Salzsäure aufkocht. Beim Abkühlen der heißen Flüssigkeit krystallisiert das Salz in Form von dünnen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln oder flachen, schief zugestutzten Prismen von smaragdgrüner Farbe und höchstens 7—8 mm Länge. Dieselben werden auf einem gehärteten Filter abgesaugt, zuerst mit konz. Salzsäure und hierauf mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen.

Das Doppelsalz krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser, von welchem es beim Stehen über Schwefelsäure nur geringe Spuren abgibt. Beim Benetzen mit Wasser zerfällt es in die beiden Komponenten, Hexamminsalz und Kobaltchlorür, welcher Zerfall auch bei längerer Einwirkung von Luftfeuchtigkeit eintritt, weshalb das Präparat im wohlverschlossenen Gefäß aufbewahrt werden muß.

Das Ergebnis der Analyse stimmt mit der für diese Verbindung aufgestellten Formel überein und führt zu folgenden Werten:

0.2340 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0188 g an Gewicht.

0.1498 g lufttrockenes Salz gaben 0.0770 g $\text{CoSO}_4 = 0.02948$ g Co.

Gefunden:	Berechnet für $[(\text{Co en}_3)\text{Cl}_3]_2 \cdot \text{CoCl}_2 + 4 \text{ aq.}$
$\text{H}_2\text{O} = 8.03 \%$	8.06 %
Co = 19.68 „	19.82 „

Bei der Kobaltbestimmung des bei 120° entwässerten Salzes gaben

0.1424 g Substanz 0.0804 g $\text{CoSO}_4 = 0.03078$ g Co.

Gefunden:	Berechnet für $[(\text{Co en}_3)\text{Cl}_3]_2 \cdot \text{CoCl}_2$:
Co = 21.60 %	21.53 %

Einwirkung von Rhodankalium auf Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid.

Die Vollständigkeit der Versuche liefs es wünschenswert erscheinen, auch die Einwirkung von Rhodankalium auf Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (Violeosalz) kennen zu lernen, da hierbei für den Fall, daß die beiden, bisher beobachteten isomeren Reihen von Dirhodanatoverbindungen strukturisomere Fälle einer und derselben Stereoform vorstellten, das Entstehen von zwei neuen, der anderen Stereoform entsprechenden isomeren Verbindungsreihen vermutet werden konnte. Der Versuch hat diese Voraussetzungen nicht bestätigt, in seinen Resultaten jedoch volle Aufklärung über die obwaltenden räumlichen Verhältnisse geboten.

Bei der in der verschiedensten Weise modifizierten Einwirkung von Rhodankalium auf Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid wurde das Entstehen neuer Verbindungsformen nicht beobachtet; das Resultat der Einwirkung war ausschließlich Diisorhodanatorhodanid, und zwar ohne die geringste Beimengung von Dirhodanatverbindungen. Die Schlüsse, die aus diesen Thatsachen mit Notwendigkeit gefolgert werden müssen, sind schon im theoretischen Teil des näheren erörtert worden: Die beiden isomeren Reihen von Dirhodanatoverbindungen entsprechen in ihren strukturell verschiedenen Formen zugleich den beiden Stereoformen, und zwar liegt den Salzen der Dirhodanatoreihe die Trans-, denen der Isoreihe die Cis-Form zu Grunde.

Zur Ausführung der Versuche wurde eine Lösung von Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid in den verschiedensten Konzentrationen mit festem Rhodankalium oder einer Lösung dieses Salzes versetzt, erhitzt und längere oder kürzere Zeit im Sieden erhalten. Variationen in der Konzentration der Lösungen, in der Dauer und Intensität des Erhitzens hatten auf das schließlich entstehende Produkt keinen Einfluss; dasselbe war in allen Fällen leichtlösliches Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltrhodanid.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1899.

Über die Darstellung von Cäsium aus seinem Karbonate.

Von

EDMUND GRAEFE und MORITZ ECKARDT.

Eine der schwierigsten Aufgaben der präparativen Chemie war bislang die Darstellung von metallischem Cäsium, was auch den hohen Preis von ca. 28 Mark pro Gramm erklärlich erscheinen läßt. An Versuchen, Abscheidungsverfahren für dies Metall, das schon als das positivste ein besonderes Interesse beansprucht, hat es zwar nicht gefehlt. SETTERBERG¹ stellte es durch Elektrolyse eines Gemisches von 4 Teilen CsCN und 1 Teil Ba(CN)₂ dar, ERDMANN und MENKE² isolierten es aus dem Hydroxyde, WINKLER³ versuchte es aus dem Karbonate darzustellen, erhielt aber ein negatives Resultat. Er hatte schon vorher Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium durch Reduktion ihrer kohlensauren Salze mit Magnesium dargestellt, und zwar erhielt er die Metalle, da er mit sehr kleinen Quantitäten operierte, in Form von Metallspiegeln im Reduktionsrohre. Bei Cäsium dagegen versagte die Methode, er konnte es trotz mehrfachem Bemühen nicht abscheiden, und er gelangte zu dem Schlusse, daß BEKETOW's Behauptung, die Reduzierbarkeit der Alkalimetalle wachse mit steigendem Atomgewichte, sich nicht aufrecht erhalten liefse.

Als wir das WINKLER'sche Verfahren in etwas größerem Maßstabe ausführten, zeigte es sich, daß diese Methode zur Darstellung von größeren Quantitäten der Alkalimetalle eine sehr geeignete war. Wir stellten nach ihr zunächst Kalium und Rubidium dar und verfahren wie folgt:

Ungefähr 30 g eines nach der Gleichung $R_2CO_3 + 3Mg = 2R + 3MgO + C$ zusammengesetzten Gemisches wurden vorsichtig im

¹ LADENBURG, Handwörterbuch.

² Chem. Centralbl. (Auszug) 1899 [I] 17.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. [1] 23, 51.

Eisenrohre in einem mit Holzkohlen geheizten Verbrennungsofen erhitzt und die Hitze nach und nach bis zur hellen Rotglut gesteigert. Als Transportmittel für die Metaldämpfe diente sorgfältig getrockneter Wasserstoff, der im langsamen Strome durch das Rohr geleitet wurde. Im kälteren Teil des letzteren verdichtete sich der Dampf, und die Metalle tropften in silberhellen Kugeln in das vorgelegte Paraffinbad, das bei der Darstellung von Kalium, um Verstopfungen des Rohres zu vermeiden, zweckmäfsig erwärmt wurde. Waren die angewendeten Materialien sorgfältig getrocknet, so waren die Ausbeuten fast quantitativ. Bei der heftigen Reaktion der Alkalimetalle mit Wasser war es sehr unerwünscht, dafs trotz aller Vorsichtsmafsregeln doch Spuren von Wasser in das Vorlagegefäfs gelangten und dort zur Oxydation der abdestillierten Metalle Anlaß gaben. Es rührte dies von Fe_2O_3 her, das sich ungeachtet der sorgfältigsten Reinigung doch nicht ganz aus der Röhre entfernen liefs und beim Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Wasserbildung reduziert wurde; es läfst sich das durch vorherige Reduktion des Rohres im Wasserstoffstrome vermeiden.

Wir fanden bei unserer Arbeit, dafs sich, entgegengesetzt zu WINKLER's Resultaten, Rubidium leichter als Kalium reduzieren liefs. Das brachte uns auf den Gedanken, es könne ein ähnliches Verhalten auch zwischen Cäsium und Rubidium bestehen, und wir beschlossen, einen Reduktionsversuch anzustellen. Derselbe erfolgte in gleich grossem Mafsstabe wie bei Kalium und Rubidium und in der gleichen Versuchsanordnung. Schon bei einer Temperatur, die bedeutend niedriger war als die zur Reduktion von Rubidium oder gar von Kalium notwendige, ging die Zersetzung des Karbonats glatt von statten. Die Abdestillation des Cäsiums erfolgte mit grofser Schnelligkeit, so dafs sich das Metall in Form eines silberhellen Strahles in das vorgelegte Gefäfs ergofs. Die Farbe des in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Metalls war silberweifs mit einem Stich ins Gelbe; seinen Metallglanz behielt es beim Aufbewahren unter Paraffinöl bei. An die Luft gebracht erhitzt es sich durch Oxydation, schmilzt und entzündet sich; auf Wasser geworfen schwimmt es unter starker Wasserstoffentwicklung herum und brennt sofort mit rotvioletter Flamme.

Unsere Versuche zeigten also, dafs BEKETOW's Behauptung, die Reduzierbarkeit der Alkalimetalle nehme mit dem Steigen der Atomgewichte zu, völlig zu Recht besteht.

Da sich auf die angegebene Weise Cäsium wie auch Rubidium mit verhältnismässig wenig Aufwand von Kosten und Mühe, namentlich da die Ausbeuten fast quantitativ sind, in beliebig grossen Mengen darstellen lassen — wir erhielten z. B. bei einer einzigen Operation 70 g Rubidium — so beabsichtigen wir, das physikalische und chemische Verhalten dieser beiden interessanten Metalle etwas eingehender, als es bis jetzt geschah, zu untersuchen und dabei auch der Frage nach ihrer Absorptionsfähigkeit für Gase näher zu treten und behalten uns vor, in nächster Zeit darüber Mitteilung zu machen.

Es drängt uns noch, auch an dieser Stelle unseren verehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Prof Dr. HEMPEL und Herrn Prof. Dr. FOERSTER, unseren herzlichsten Dank für gütigen Rat und Unterstützung bei unserer Arbeit auszusprechen.

*Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule,
29. Juli 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1899.

Über die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Karbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung.

Von

F. W. KÜSTER.

Vor kurzem hat J. L. MORGAN¹ eine dankenswerte kleine Studie über den in der Überschrift genannten Gegenstand veröffentlicht, in welcher er durch auf die Lehre vom Löslichkeitsprodukt gegründete Rechnungen zu Resultaten gelangt, die zum Teil mit bekannten Thatsachen im Widerspruch stehen, was der Autor übersehen hat. Dieser Widerspruch von Theorie und Erfahrung ist jedoch nur ein scheinbarer, er verschwindet, wenn Umstände in Rechnung gezogen werden, welche berücksichtigt werden müssen, aber nicht berücksichtigt worden sind. So kommt der Autor zu dem Schluss, daß 105 CO₃'' in ihrer Wirkung auf Baryumsulfat durch ein SO₄'' kompensiert wurden. GULDBERG und WAAGE haben nun aber schon 1867 gefunden, daß Baryumsulfat und -karbonat mit gemischter Kaliumkarbonat- und -sulfatlösung im Gleichgewicht sind, wenn sich in der Lösung verhält $K_2CO_3 : K_2SO_4 = 4 : 1$. Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches ist die, daß MORGAN bei der Berechnung der Löslichkeitsprodukte die Hydrolyse vollständig außer acht gelassen hat. Die 0.0001-normale Baryumkarbonatlösung ist aber größtenteils hydrolytisch gespalten, die Konzentration von CO₃'' in ihr also sehr viel kleiner als 0.0001.

Auf diese Umstände mache ich deshalb aufmerksam, weil Herr BÖSENBERG in meinem Institut seit einigen Wochen mit der experimentellen und theoretischen Bearbeitung des in der Überschrift genannten Gegenstandes beschäftigt ist.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 522—527.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, September 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1899.

Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse.

VON

H. NEUBAUER.

Über die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse veröffentlichten F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN in dieser Zeitschrift¹ eine Abhandlung, die eine Bearbeitung desselben Gegenstandes ist, mit dem ich mich vor mehreren Jahren eingehend beschäftigt habe. Die genannten Autoren haben, ohne meine Arbeiten zu kennen, wohl einen Teil meiner Untersuchungsergebnisse bestätigt, jedoch nicht nur nichts Neues hinzugefügt, sondern das Thema weit weniger erschöpfend behandelt, als es bereits von mir geschehen ist. Da diese Thatsache aus einem Vergleich der Abhandlung von GOOCH und AUSTIN mit den meinigen² ohne weiteres klar hervorgeht, brauche ich auf den Inhalt derselben nicht erst zurückzukommen und kann mich mit dieser kurzen Aufklärung begnügen.

¹ *Z. anorg. Chem.* (1899) **20**, 121.

² *Z. anorg. Chem.* (1892) **2**, 45—50; (1893) **4**, 251—266; (1895) **10**, 60—65; *Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 435—440.

Von den ersten beiden Abhandlungen existiert auch eine ausführliche amerikanische Übertragung von K. P. MCELROY im *Journal of the American Chemical Society*, Bd. **16**, Nr. 5, Mai 1894.

Breslau, Agrikulturchemische Versuchsstation, August 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1899.

Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse.

Von

F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN.

Durch einen unglücklichen Zufall, den niemand mehr beklagt als wir selbst, sind uns bei unserer Arbeit über die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse und der Veröffentlichung unserer Resultate die wertvollen Aufsätze H. NEUBAUER's über denselben Gegenstand entgangen. Indem wir unserem Bedauern darüber Ausdruck geben, daß NEUBAUER's ausgezeichnete Behandlung unerwähnt geblieben ist, beeilen wir uns, ihm die volle Priorität einzuräumen, die Einwirkung von Ammonsalzen und Ammoniak auf die Zusammensetzung des bei der Bestimmung von Phosphorsäure niedergeschlagenen Magnesiumsalzes gezeigt zu haben.

Es darf aber andererseits nicht übersehen werden, daß unsere Untersuchung sich nicht nur mit der Bestimmung von Phosphorsäure in der Form von Magnesiumsalz beschäftigte, sondern auch, umgekehrt, mit den Bedingungen, unter denen Magnesium als Phosphat bestimmt werden kann. Und, weit davon entfernt, die Verdienste NEUBAUER's zu schmälern, wagen wir zu hoffen, daß die Ergebnisse unserer Arbeit in Bezug auf beide Fragen nicht ganz ohne Wert sind.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1899.

Referate

Allgemeines.

Über die VAN'T HOFF'sche Gleichung und die Molekulargewichte von Flüssigkeiten, von C. L. SPEYERS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 725—733.)

Über die Grenzen des festen Zustandes, III, von G. TAMMANN. (*Wiedem. Ann.* **68**, 629—657.)

Das dielektrische Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit, von R. ABEGG und W. SEITZ. (*Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 491—493.)

Als interessantestes Resultat ist hervorzuheben, daß die „flüssigen Krystalle“ nicht etwa Flüssigkeiten mit ausgeschiedenen Kryställchen sind, wie von manchen Fachgenossen immer noch angenommen wird.

F. W. Küster.

Über hylotrop-isomere Körperformen, II, von K. SCHAUM. (*Liebigs Ann.* **308**, 18—40.)

Bezüglich des Schwefels kommt der Verf. zu dem Schluß, daß die verschiedenen krystallinischen Formen des Schwefels zu einander im Verhältnis der physikalischen Isomerie stehen, während der in Schwefelkohlenstoff unlösliche ein chemisch Isomeres darstelle. Die Verschiedenheiten, welche der Schwefel zeigt, wenn er verschieden lange und hoch erhitzt war, werden zurückgeführt auf Bildung verschiedener Mengen einer anderen Modifikation, die im amorphen Schwefel gelöst bleibt. — Weiter behandelt die sehr lesenswerte Abhandlung die physikalische Isomerie des Zinns und einiger organischer Verbindungen. Leider kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

F. W. Küster.

Bemerkungen über den Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen, von R. A. LEHFELDT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 498—500.)

Beitrag zur Kenntnis der wässerigen Lösungen von Doppelsalzen, von H. C. JONES und N. KNIGHT. (*Amer. Chem. Journ.* **22**, 110—141.)

Manche Doppelchloride und -bromide bleiben auch in mäßig verdünnten Lösungen noch zum Teil erhalten, als besonders beständig erwiesen sich die betreffenden Verbindungen des Cadmiums, was im Hinblick auf den sonstigen Charakter dieses Metalles wohl zu erwarten war.

F. W. Küster.

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. IV. Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff, von M. BODENSTEIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 429—448.)

Über elektrische Reaktionsgeschwindigkeit, von E. COHEN. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **6**, 85—87.)

Das elektrische Leitvermögen von Alkalichloriden und -nitraten, von F. KOHLRAUSCH und M. E. MALTBY. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin* **1899**, 665—671.)

Die Arbeit bezweckt, das KOHLRAUSCH'sche Gesetz auch für sehr große Verdünnungen zu bestätigen. Für Verdünnungen bis zu einigen Tausendstel normal zeigte jedes Ion eine spezifische, jedoch mit der Verdünnung veränderliche Wanderungsgeschwindigkeit, und zwar ist bei verschiedenen Ionen der Einfluss der Verdünnung ein verschiedener.

F. W. Küster.

Über Ionengeschwindigkeiten, von O. MASSON. (*Zeitschr. f. phys. Ch.* **29**, 501—526.)

Anorganische Chemie.

Über den Einfluss des Druckes auf die Wellenlänge der Linien des Wasserstoffspektrums, von J. WILSING. (*Sitzungsber. Akad. Wissensch. Berlin* **38**, 750—752.)

Löslichkeit des Broms in Wasser, von L. W. WINKLER. (*Chem. Ztg.* **23**, 687—689.)

Über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien, von J. SARGHEL. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **6**, 149—158, 173—188.)

Zur Kenntnis der Jodsäure und Überjodsäure, von A. ROSENHEIM und O. LIEBKNECHT. (*Lieb. Ann.* **308**, 40—67.)

Über den einheitlichen Ursprung der blauen Wasserfarbe (d. h. Farbe des Wassers), von W. SPRING. (*Neues Jahrb. f. Mineralog.* **1899**, I, 99—104.)

Neue Versuche, welche in Übereinstimmung mit früheren zeigen, daß das Wasser eine blaue Eigenfarbe besitzt.

F. W. Küster.

Untersuchungen über die Metallsulfide, von A. MOURLOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 510—574.)

Zur Frage über die Hydrate der Schwefelsäure, von E. BIRON. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31**, 517—522.)

Dem Verf. gelang es, die krystallisierte Substanz $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten. Hieraus folgt natürlich nichts für die Existenz des „Hydrats“ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Sinne MENDELEJEFFS. F. W. Küster.

Neue Beiträge zur Kenntnis der Ionen verdünnter Schwefelsäure, von W. STARCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 385—400.)

Einwirkung von Natriumammonium und von Kaliumammonium auf Selen, von C. HUGOT. (*C. R. de l'Acad. des sciences* **129**, 299—300, 388—390.)

Demonstrationsdestillationen von Salpetersäure nach dem System VALENTINER (Vakuumverfahren), von K. FRANCKE. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **1899**, 779—782.)

Das ausgezeichnete Verfahren ergab eine Durchschnittsausbeute von 99.2% der Theorie an sehr reiner Säure. F. W. Küster.

Stellung der neuen Bestandteile der Atmosphäre im periodischen System der Elemente, von J. L. HOWE. (*Chem. News* **80**, 74—76.)

Über die Schnelligkeit der Explosion von Acetylen, von BERTHELOT und LE CHATELIER. (*C. R. de l'Acad.* **129**, 427—434.)

Bei 5 Atm. Druck schreitet die Explosionswelle im Acetylen um 1000 m fort, bei 20 Atm. um 1600 m. F. W. Küster.

Klassifikation der Karbide, von J. A. MATHEWS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 647—650.)

Darstellung von graphitartigem Silicium, von F. S. HYDE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 663—665.)

Wirkung des Chlors auf ein Gemisch von Silicium, Kieselsäure und Thonerde, von E. VIGOUROUX. (*C. R. de l'Acad.* **129**, 334—335.)

Über ein Zinnchlorojodid, von C. LENORMAND. (*J. Pharm. Chim.* [6] **10**, 114—117.)

Beobachtungen über die Löslichkeit des Kalkes in Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, von J. WEISBERG. (*Bull. Soc. Chim. Par.* [3] **21**, 773—776.)

Darstellung und Eigenschaften des Calciumarsenids, von P. LEBEAU. (*Bull. Soc. Chim. Par.* [3] **21**, 769—773.)

Wirkung von Magnesium auf seine Salzlösungen, von G. LEMOINE. (*C. R. de l'Acad.* **129**, 291—294.)

Dissoziation von Hexammoniakkadmiumchlorid, von W. R. LANG und A. RIGAUT. (*C. R. de l'Acad.* **129**, 294—296; *J. Chem. Soc. London* **75**, 883—887.)

Dissoziation von Diammoniakquecksilberjodid, von M. FRANÇOIS. (*C. R. de l'Acad.* **129**, 296—299.)

Wirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupferoxyd, Kupferhydroxyd und Kupferkarbonat, von E. RUBÉNOVITCH. (*C. R. de l'Acad.* 129, 336—338.)

Basische, gemischte Kupferhydroxyd-Silbersalze, von P. SABATIER. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 211—213.)

Über das ammoniakalische Silbernitrat, von BERTHELOT und DELÉPINE. (*C. R. de l'Acad.* 129, 326—330.)

Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien. III. Eine neue höhere Oxydationsstufe des Bleies, von G. KASSNER. (*Arch. d. Pharm.* 237, 409—426.)

Über das elektrolytische Verhalten des Platin- und Zinnchlorids, von W. DITTENBERGER und R. DIETZ. (*Wiedem. Ann.* 68, 853—859.)

Bezüglich des Platinchlorids kommen die Autoren zu ganz ähnlichen Resultaten wie HITTORF und SALKOWSKI. Sie glauben, daß Platinchlorid zunächst Wasser addiere und dann Platinchlorwasserstoffsäure gebe nach der Gleichung

$$2\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O} = \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{PtCl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}.$$

Das Verhalten des Zinnchlorids in wässriger Lösung ist noch nicht genügend erklärt. F. W. Küster.

Über das Reinigen des Iridiums, von E. LEIDIE. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 214—215.)

Über die reduzierenden Eigenschaften des Bors und Aluminiums, von DUBOIN und GAUTHIER. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 217—218.)

Über ein komplexes Kalium-Rutheniumnitrit, von L. BRIZARD. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 216—217.)

Über Zustandsänderungen von Eisen und Stahl, von H. LE CHATELIER. (*C. R. de l'Acad.* 129, 279—282.)

Die Ausdehnung von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen, von H. LE CHATELIER. (*C. R. de l'Acad.* 129, 331—333.)

Auflösung einer Eisenanode in Natriumacetat und Essigsäurelösung, von G. ARTH. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 766—768.)

Zersetzung des Monomanganophosphats durch Wasser bei 0° und bei 100°, von G. VIARD. (*C. R. de l'Acad.* 129, 412—414.)

Die isomeren Zustände des Chromiacetats: anormales, violettes, zweisäuriges Acetat; anormales, grünes, einsäuriges Acetat, von A. RECOURA. (*C. R. de l'Acad.* 129, 288—291.)

Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet, von K. DITTRICH. (*Z. f. physik. Ch.* 29, 449—490.)

Das Uranylion hat eine nur mäßige Ionisationstendenz, dafür aber große Neigung in Komplexe einzutreten. F. W. Küster.

Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoff, von C. L. REESE. (*Am. Ch. J.* 22, 158—164.)

Über die isomeren Zustände des Chromiacetates, von A. RECOURA.
(*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 208—211.)

Die ausgesprochene Tendenz des Chromions in Komplexe einzutreten, zeigt sich auch im Verhalten des Chromiacetats, in dessen Lösung ein Chrom und Essigsäure enthaltendes komplexes Kation entsteht.

F. W. Küster.

Analytische Chemie.

Über die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds, von G. v. KNORRE und K. ARNDT. (*Ber. dtsh. chem. Ges.* 32, 2136—2141.)

Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe, von CL. WINKLER. (*Ber. dtsh. chem. Ges.* 32, 2192—2194.)

Der Verfasser hat sich von den mancherlei Vorzügen überzeugt, welche Elektroden aus Drahtgewebe gewähren. Solche Elektroden hat übrigens der Referent schon vor 3 Jahren im NERNST'schen Institut anwenden lassen, er kann daher das Vorteilhafte ihrer Anwendung aus eigener Erfahrung bestätigen.

F. W. Küster.

Apparate.

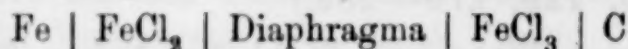
Ein Apparat für das Reinigen des Quecksilbers, von W. PALMAER. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.* 32, 1391—1392.)

Der sehr zweckmässig konstruierte Apparat gestattet das Quecksilber in äusserst feiner Verteilung in die reinigende Lösung einzuspritzen.

F. W. Küster.

Anwendung von Eisen als aktives Element in Primärelementen, von A. BEADLE. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 18, 332—333.)

Das sich durch Billigkeit vorteilhaft auszeichnende Element



hat eine elektromotorische Kraft von 1.1—1.2 Volt und wird durch Chlor oder Luftsauerstoff regeneriert.

F. W. Küster.

Demonstration eines neuen Widerstandsmaterials, von W. C. HERÄUS. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 43—46.)

Über Asbestfilter, von O. LOHSE. (*Ber. dtsh. chem. Ges.* 32, 3142 bis 2166.)

Bericht über neue Apparate der Firma ALT, EBERHARDT und JÄGER in Ilmenau, von H. GÖCKEL. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1899, 494 bis 495.)

1. Rückflusskühler für Bechergläser. 2. Trichter für Filterplatten. 3. Pyknometer mit eingedruckten Wandungen für raschen Temperaturausgleich.

Über eine Modifikation des SPRENGEL'schen Pyknometers, von A. MINOZZI. (*Gazz. chim.* 29, I, 406—407.)

Über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid.

Von

RICHARD JOS. MEYER und HANS BEST.

Historische Übersicht und theoretischer Teil.

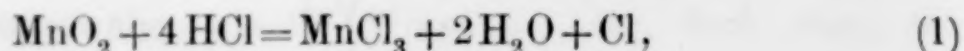
Das Mangantrichlorid ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Lösungen beständig, in denen die hydrolysierende Kraft des Wassers keine Rolle spielt. Löst man Mangansuperoxydhydrat in konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine tiefbraune Lösung, von der zuerst wohl NEUMANN¹ einwandfrei nachgewiesen hat, daß sie das Mangan im dreiwertigen und nicht im vierwertigen Zustand enthält, indem es ihm gelang, aus solcher Lösung durch Zusatz von KCl und NH_4Cl unter Einleiten von Chlor und Abkühlen Doppelsalze von der Form $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ und $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ zu erhalten. Auf analogem Wege hat vor einiger Zeit RICE² — offenbar ohne Kenntnis der Arbeit von NEUMANN — dieselben Doppelsalze, aber mit einem Molekül Krystallwasser, erhalten. Derivate eines vierwertigen Mangans konnten dagegen aus der genannten salzsäuren Lösung von MnO_2 , auch wenn ihr ein Überschufs von Chlor zugeführt wurde, niemals isoliert werden. Hieraus allein zu schließen, daß die braune Lösung von Anfang an kein Mangantetrachlorid enthält, ist jedenfalls voreilig, da bei der Doppelsalzbildung eine Reduktion nicht ausgeschlossen erscheint. Unterwirft man jedoch eine Lösung von MnO_2 in kalter konzentrierter Salzsäure der jodometrischen Analyse, so ergibt sich, daß das Verhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor in der Lösung wie 1:1 ist, d. h., daß tatsächlich nicht vierwertiges, sondern dreiwertiges Mangan in ihr vorhanden ist. Es muß demnach beim Lösen von MnO_2 in Salzsäure eine Reduktion unter Chlorabgabe stattfinden. Das ist auch that-

¹ NEUMANN, *Monatsh. Chem.* 1894, 489.

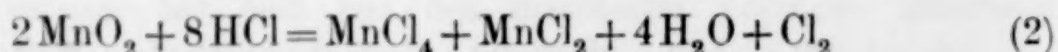
² RICE, *Journ. Chem. Soc.* (1898) 73, 258.

sächlich der Fall: der größte Teil des abgegebenen Chlors bleibt aber in der braunen Flüssigkeit gelöst und wird erst allmählich abgegeben. Hieraus erklärt es sich wohl auch, daß die Angaben, welche sich in der Litteratur über die Oxydationsstufe des in dieser Lösung befindlichen Manganchlorids vorfinden, zwischen MnCl_3 und MnCl_4 dauernd schwanken und daß diese Frage durch Jahre hindurch von verschiedenen Autoren diskutiert worden ist.¹

Der Reduktionsvorgang beim Lösen von MnO_2 in kalter Salzsäure kann nun entweder im Sinne der Gleichung:



oder auch nach



verlaufen.

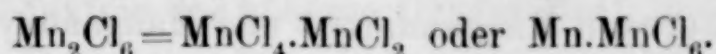
Zur Entscheidung dieser Frage wäre festzustellen, ob die braune Lösung neben einem höheren Chlorid auch Manganchlorür enthält. Die jodometrische Analyse giebt hierüber naturgemäfs keinen Aufschluß, da in beiden Fällen auf 1 Atom Mn ein Atom „aktives“ Chlor frei wird, eine solche Feststellung wird aber überhaupt unmöglich dadurch, daß die genannte Lösung außerordentlich veränderlich ist und sich sehr schnell reduziert, so daß sie wohl von Anfang an gewisse Mengen Oxydulsalz enthält.

Versetzt man die braune Lösung mit wasserfreiem Äther, so wird sie grün (NICKLÈS). Dieselbe grüne Lösung erhält man, wie NICKLÈS zuerst gezeigt hat, wenn man Mangandioxyd mit salzsäuregesättigtem Äther übergießt.

In der ätherischen Lösung soll nach NICKLÈS eine Verbindung von Mangantetrachlorid mit Äther vorhanden sein. CHRISTENSEN kommt dagegen auf Grund seiner jodometrischen Analysen zu der Überzeugung, daß auch die grüne Lösung nur MnCl_3 und nicht MnCl_4 enthält. Auch FRANKE findet das Verhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor wie 1 : 1, also dem Mangantrichlorid entsprechend, ist aber der Ansicht, daß die gelöste Verbindung nicht ein-

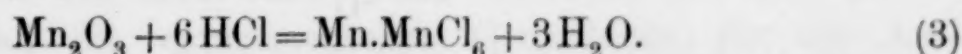
¹ FORCHHAMMER 1821. — PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* 1879, 654; *Phil. Mag.* (1891) 33, 284. — FISCHER, *Jahresber.* 1878, 277. — VERNON, *Chem. News* 61, 203; *Phil. Mag.* 31, 469. — BERTHELOT, *Compt. rend.* 91, 251. — NICKLÈS, *Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 169; 10, 318. — CHRISTENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 34, 41; 35, 57; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1883, 2495. — FRANKE, *Journ. pr. Chem.* [2] 36, 31 und 453.

fach als das Chlorid eines Mangansesquioxids zu betrachten ist, sondern als das Manganoxydulsalz der Manganchlorwasserstoffsäure:

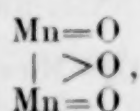


Es gelingt ihm sogar, die diesem Mangansalz entsprechende freie „Manganchlorwasserstoffsäure“ in Form einer grünen öartigen Flüssigkeit zu isolieren. Nach dieser Auffassung enthält also die Lösung von MnO_2 in salzsaurem Äther MnCl_4 und MnCl_2 , d. h. der Reaktionsverlauf ist der oben durch Gleichung (2) gekennzeichnete und auch die Konstitution der braunen Lösung wäre in demselben Sinne zu interpretieren.

Geht man nicht vom Mangandioxyd aus, sondern vom sogenannten Mangansesquioxid, Mn_2O_3 , und löst dasselbe in kalter konzentrierter Salzsäure oder in wasserfreiem, salzsäuregesättigtem Äther, so erhält man ebenfalls in einem Falle eine braune, im anderen eine grüne Lösung, und zwar sind diese Lösungen in allen ihren Eigenschaften identisch mit den bei Anwendung des Superoxyds erhaltenen, nur erhalten die frisch bereiteten Lösungen keine erheblichen Mengen freien Chlors. Folgt man der Auffassung von FRANKE, so ist auch in diesen Lösungen des Manganoxys nicht MnCl_3 , sondern $\text{MnCl}_4 \cdot \text{MnCl}_2$ oder MnCl_6 anzunehmen:



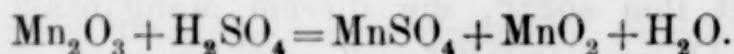
Diese Auffassung des Manganchlorids als Manganoxydulsalz der Manganchlorwasserstoffsäure läßt wiederum einen bestimmten Rückschluß auf die Konstitution des Manganoxys selbst zu. Käme letzterem eine symmetrische Struktur zu im Sinne der Formel:



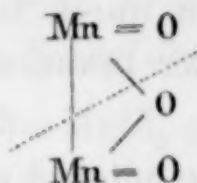
wie man sie analog dem Eisenoxyd zuschreibt, so wäre die abweichende Konstitution des Chlorids, wie sie FRANKE's Auffassung ergibt, kaum zu verstehen; sieht man dagegen das Manganoxyd als eine Verbindung von Manganoxydul und Mangandioxyd an, als $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ oder $\text{Mn} \cdot \text{MnO}_3$, d. h. als ein Manganmanganit, so würde der Vorgang beim Auflösen in Salzsäure, wie er durch Gleichung (3) dargestellt wird, sich ganz zwanglos aus der Konstitution des Manganoxys erklären.

Thatsächlich steht die Auffassung des Mangansesquioxids als $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ mit seinen Eigenschaften durchaus im Einklang. Im Gegensatz zu den verwandten Sesquioxiden des Eisens und Chroms

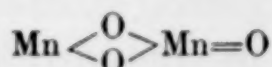
zeigt es bekanntlich die Eigentümlichkeit, unter dem Einfluß verdünnter Säuren, z. B. beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, in Mangandioxyd und Manganoxydulsalz zu zerfallen:



Diese Reaktion schließt zwar eine symmetrische Struktur des Oxyds im Sinne der Formel

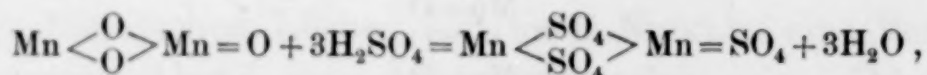


nicht aus, denn man braucht nur, wie schon CHRISTENSEN hervorhebt, eine durch die negative Natur des Manganatoms bedingte besondere Labilität der Sauerstoffbindung anzunehmen, um den leichten Zerfall des Moleküls in der durch die punktierte Linie gekennzeichneten Richtung zu erklären; einleuchtender wird aber jedenfalls dieser Zerfall, wenn man die Teilstücke MnO und MnO_2 im Manganoxyd präexistierend annimmt, gleichgültig, ob man die FRANKE'sche Konstitutionsformel



acceptiert oder einfach MnO.MnO_2 schreibt.

Läßt man statt verdünnter Säuren konzentrierte auf das Oxyd einwirken, so fällt der hydrolysierende Einfluß des Wassers fort und es findet unter Ersatz sämtlicher Sauerstoffatome durch Säurereste Bildung von Manganoxysalzen statt:



welche unter der Wirkung des Wassers sofort wieder in Manganoxyd und Wasser zerfallen.

Das Verhalten des Manganoxys gegen Säuren ist vollkommen analog dem der Mennige; letztere zerfällt ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure in PbO_2 und PbO und dürfte daher dem Manganoxyd resp. dem sogenannten Manganoxydroxydul, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 2\text{MnO.MnO}_2$, analog konstituiert sein. Dementsprechend scheidet sich auch aus der Lösung von Mennige in Eisessig Bleitetraacetat¹ aus, während Bleidiacetat in Lösung bleibt.

Fasst man diese Verhältnisse zusammen, so wird man sagen können,

¹ HUTCHINSON und POLLARD, *Journ. Chem. Soc.* 69, 212.

daß Manganoxyd und Manganoxyduloxyd nicht als selbständige Oxyde gelten können, sondern als Produkte des chemischen Gleichgewichtes zwischen der Reduktion des höheren Oxydes MnO_2 und der Oxydation des niederen MnO zu betrachten sind; und zwar stellt $\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ den labileren, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ den stabileren Gleichgewichtszustand dar. Gemäß der sauren Natur des MnO_2 und der basischen des MnO tragen diese „Zwischenoxyde“ den Charakter von salzartigen Verbindungen und dürfen als „Manganmanganite“ aufgefaßt werden. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren tritt naturgemäß Hydrolyse unter Spaltung in die freie Säure, nämlich das Mangansuperoxydhydrat, und Manganoxydulsalz ein. Konzentrierte Säuren dagegen vermögen auch den Sauerstoff des MnO_2 zu ersetzen; es kommt zur Bildung der sehr unbeständigen sogenannten Manganoxysalze, welche ihrer Bildung nach als Manganoxydulsuperoxydsalze zu betrachten sind. Das sogenannte Mangantrichlorid würde dementsprechend $\text{MnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_4$ zu schreiben und nach FRANKE als (komplexes?) Manganoxydulsalz der Manganchlorwasserstoffsäure H_2MnCl_6 zu betrachten sein. Wir haben bei unseren Untersuchungen die von FRANKE beschriebene freie Säure H_2MnCl_6 nicht erhalten können, möchten daher die Konstitution dieser sowie analoger Verbindungen, von denen unten die Rede sein wird, dahingestellt sein lassen. Thatsächlich sind die experimentellen Grundlagen für die Aufstellung einer solchen Konstitutionsformel nicht genügend. Man macht hier, wie in anderen ähnlichen Fällen, die Erfahrung, daß zur Lösung anorganisch-chemischer Konstitutionsfragen Synthese und Analyse meist unzureichende Hilfsmittel sind und daß in den meisten Fällen erst die physikalisch-chemische Untersuchung sichere Schlüsse zu ziehen erlaubt. Leider verhindert die große Zersetzlichkeit der hier in Frage kommenden Verbindungen eine Untersuchung in dieser Richtung. Daß gerade die Chloride dreiwertiger und ganz besonders die vierwertiger Metalle Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure bilden, welche einen mehr oder weniger komplexen Charakter tragen, ist bekannt und sind diese Verhältnisse bei denjenigen Chloriden, bei denen sie sich experimentell verfolgen lassen, wohl erforscht, so beim Chrom und besonders bei Gold und Platin. Auch das Thalliumtrichlorid vereinigt sich mit HCl zu einer lockeren Verbindung, welche als die freie Säure zu gewissen komplexen Thalliumdoppelhalogeniden betrachtet werden kann; hierüber wird der Eine von uns demnächst berichten. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint die Existenz eines Komplexes H_2MnCl_6 durchaus wahrscheinlich,

umsomehr, als nur die Darstellung der Verbindung K_2MnCl_6 gelungen ist, wie weiter unten gezeigt wird.

Wir haben nun zunächst die zuerst von NICKLES beschriebene ätherisch-salzsäure Lösung des Manganoxys resp. Mangansuperoxys noch einmal untersucht, und zwar in der Richtung, daß wir unter möglicher Vermeidung einer Reduktion organische Basen oder deren Chlorhydrate auf sie einwirken ließen. Bei Anwendung von Pyridin oder Chinolin erhält man so dunkelgrüne, gut krystallisierte Verbindungen des Typus $MnCl_3 \cdot 2RHCl$,¹ welche an der Luft schnell unter Entfärbung und Verlust von Pyridin oder Chinolin in die entsprechenden Manganoxydulsalze übergehen, im Exsiccator über Schwefelsäure dagegen ziemlich gut längere Zeit haltbar sind. Auf diese Weise läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten fast das gesamte in der ätherischen Lösung befindliche Mangan als Trichlorid fällen; die grüne Lösung enthält demnach kein freies Tetrachlorid; es scheint vielmehr, daß $MnCl_4$ als solches nicht existenzfähig ist. Bei der Darstellung der ätherischen Lösung ist es überdies gleichgültig, ob man vom Manganoxyd, vom Manganoxydroxydul oder vom Mangandioxyd ausgeht; nur tritt naturgemäß bei Anwendung des Dioxyds eine starke Reduktion unter Chlorentwicklung ein. In allen Fällen enthält das Filtrat vom auskrystallisierten Trichloriddoppelsalz geringe Mengen Manganchlorür, welche sich aus der hellbraunen oder farblosen Lösung allmählich ausscheiden.

Es dürfte hierdurch definitiv erwiesen sein, daß die grüne Lösung von NICKLES unter keinen Umständen Mangantetrachlorid enthält. Handelt es sich um die Darstellung größerer Mengen der gesamten organischen Doppelsalze, so wendet man an Stelle des mit Salzsäure gesättigten Äthers, welcher nur wenig Manganoxye löst, besser alkoholische Salzsäure von mäßiger Konzentration an; man erhält so eine bei weitem konzentriertere grüne Lösung. Am vorteilhaftesten gestaltet sich aber die Darstellung, wenn man Kalium-

¹ Nach der oben entwickelten Auffassung von FRANKE, nach welcher das Manganchlorid $Mn_2Cl_6 = MnMnCl_6$ zu schreiben ist, müßte die Formel dieser Doppelsalze verdoppelt werden; im folgenden soll der Einfachheit halber stets $MnCl_3$ geschrieben werden. Übrigens ist nicht zu leugnen, daß die Existenz von Doppelsalzen des Manganchlorids nicht gerade zu Gunsten der Konstitution $MnMnCl_6$ zu sprechen scheint. Denn wenn im Manganchlorid selbst schon ein Doppelchlorid vom Typus des Kaliumplatinchlorids vorliegt, also eine nach sonstigen Erfahrungen „gesättigte“ Verbindung, so erscheint die Befähigung einer solchen Verbindung zur Doppelsalzbildung befremdend.

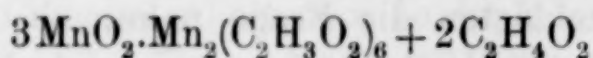
permanganat mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Es tritt hierbei eine lebhaftere Reaktion unter Entwicklung von Chlor und Aldehyd ein. Mäßigt man dieselbe durch Kühlung, so resultiert eine tiefgrüne, sehr konzentrierte Lösung von Mangantrichlorid, aus der nach Zusatz von Pyridin das Doppelsalz in glänzenden grünen Nadeln auskrystallisiert.

Diese Resultate legten die Frage nahe, ob man nicht durch gemäßigtere Reduktion von Permanganaten auch Verbindungen des Mangantetrachlorids erhalten könne. Derivate von MnCl_4 sind, abgesehen von FRANCKE's hypothetischem MnMnCl_6 , bisher überhaupt nicht bekannt, denn auch die von NICKLÈS¹ als Mangantetrafluorid und Mangantetrafluoriddoppelsalze beschriebenen Körper haben sich nach den Untersuchungen von CHRISTENSEN¹ zweifellos als Trifluoride erwiesen.² Maßgebend für den einzuschlagenden Weg war der Gedanke, daß solche „Mangansuperoxydsalze“, in denen also MnO_2 als Basis fungiert, wenn sie überhaupt existenzfähig wären, unter der Einwirkung des Wassers noch leichter Hydrolyse erleiden müßten als die Manganoxydsalze, daß also Wasser bei der Darstellung durchaus auszuschließen war. Es wurde das am besten durch Arbeiten mit Eisessig erreicht. Da sich Mangansuperoxyd, resp. dessen Hydrate in Eisessig kaum lösen, so wurde zunächst versucht, durch vorsichtig reduzierende Einwirkung von Eisessig auf Permanganate zu einer Lösung zu gelangen, welche das Mangan als Superoxyd, resp. Tetraacetat enthielte. Läßt man Eisessig auf fein gepulvertes KMnO_4 einwirken, so entsteht unter stürmischer Reaktion eine tiefbraune Lösung, welche der jodometrischen Analyse nach auf

¹ NICKLÈS, *Compt. rend.* **65**, 107; CHRISTENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] **34**, 35; **35**, 57 und 161.

² Neuerdings hat REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **18**, 290) eine Verbindung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ beschrieben. Dieselbe soll aus der braunen Lösung von Mangansuperoxyd in konz. HCl durch Zusatz von Pyridin und Eindampfen auf dem Wasserbade sich in schönen hellgrünen Krystallen ausscheiden. Nach unseren Erfahrungen erscheint die Bildung eines Mangantetrachlorids unter solchen Bedingungen ausgeschlossen. Der Übergang der braunen Färbung der Lösung in hellgrün beim Eindampfen beweist schon, daß dabei eine Reduktion eintritt, die auch, wovon wir uns durch Wiederholung des Versuches überzeugten, durch reichliche Entwicklung von Chlor kenntlich wird. Daß das Pyridin aus einer so stark salzsauren Lösung als freie Base in die Verbindung eingehen soll, ist ebenfalls unwahrscheinlich, auch wenn man den stark negativen Charakter des hypothetischen MnCl_4 in Betracht zieht.

2 Mol. MnO_2 1 Mol. Mn_2O_3 oder auf 3 Mol. MnO_2 1 Mol. MnO enthält. Aus dieser Lösung läßt sich ein gut krystallisierendes, konstant zusammengesetztes Acetat isolieren, welches höher oxydiert ist als die Lösung, nämlich auf 3 Mol. MnO_2 1 Mol. Mn_2O_3 oder — was in Bezug auf den Oxydationsgrad dasselbe ist — auf 4 Mol. MnO_2 1 Mol. MnO enthält. Die Zusammensetzung der Verbindung läßt sich ungezwungen wohl nur durch die komplizierte Formel:



ausdrücken. Ein Tetraacetat scheint also das Mangansuperoxyd nicht bilden zu können; aus der essigsauren Lösung, in welcher sich mit MnO_2 Mn_2O_3 resp. MnO im labilen Gleichgewicht befinden,¹ scheidet es sich in Verbindung mit dem Acetat des niederen Oxyds aus. Diese Verbindung leitet sich ab von einem hypothetischen Oxyd Mn_5O_9 , welches als ein „Manganomanganit“ $4\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ oder als „Manganimanganit“ $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ betrachtet werden kann.

Leitet man nun in die braune essigsaure Lösung gasförmige Salzsäure ein, so erzielt man, je nach der Arbeitsweise, ein verschiedenes Resultat. Es war zu erwarten, daß das in der Lösung befindliche Kaliumacetat (vom KMnO_4 herrührend) in die entstehende Verbindung als KCl eingehen würde. In diesem Falle würde aber der Gehalt der Lösung an K-Ionen weder bei Bildung eines Doppelsalzes $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$, noch bei der eines solchen der Zusammensetzung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ausreichend sein, um alles Mangan zu binden. Es wurde deshalb von vornherein noch 1 Mol. Kaliumacetat zur Lösung des Permanganats zugefügt.

Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine solche Lösung kann theoretisch entweder — für den Fall, daß keine Reduktion eintritt — MnCl_4 neben MnCl_3 , entstehen oder es wird sich unter Reduktion nur MnCl_3 bilden, vorausgesetzt, daß die Reduktion nicht noch weiter fortschreitet. Beide Möglichkeiten lassen sich realisieren.

1. Läßt man nämlich die Salzsäure nur kurze Zeit einwirken, so erhält man — ohne daß eine Chlorentwicklung bemerkbar wird — ein Zwischenprodukt, welches den Analysen nach sowohl

¹ Es ist das einfach der Ausdruck der Thatsache, daß MnO_2 als solches in wasserfreier Essigsäure nicht löslich ist, daß vielmehr eine gewisse Menge der niedrigeren, basischeren Oxydationsstufe vorhanden sein muß, wenn die Lösung im Gleichgewicht bleiben soll. Auch das Manganoxyd ist in Eisessig schwer löslich, darum verwendet CHRISTENSEN zur Darstellung des Mangantriacetats das Manganoxydoxydul, welches infolge seines doppelt so großen Gehaltes an Oxydul leichter löslich ist.

Tetra- als auch Trichlorid enthält und der Zusammensetzung MnCl_4 . $\text{MnCl}_3 \cdot 5\text{KCl}$, also seinem Oxydationsgrade nach der essigsauren Lösung entspricht, aus der es sich abscheidet.

2. Setzt man dagegen das Einleiten der Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung fort, so bildet sich nur das bereits von NEUMANN dargestellte Mangantrichloriddoppelsalz $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$. Hervorzuheben ist, daß auch in diesem Falle, wenn man vorsichtig arbeitet, eine Chlorentwicklung, d. h. eine Reduktion, nicht zu beobachten ist. Es ist dieses Verhalten wohl nur so zu erklären, daß die essigsaure Lösung, welche bei der Reduktion des Permanganats entsteht, nicht Mn_2O_3 neben MnO_2 enthält, sondern Manganoxydul, und daß letzteres resp. das daraus entstehende Manganchlorür beim erschöpfenden Einleiten von Salzsäure durch das aus dem MnO_2 primär gebildete Tetrachlorid, welches als energischer Chlorüberträger wirkt, zu Trichlorid oxydiert wird, so daß am Schlusse der Reaktion nur Trichlorid vorhanden ist.

3. Anders verläuft der Vorgang, wenn man den Zusatz von Kaliumacetat fortläßt, so daß also freies, nicht an KCl gebundenes Manganchlorid in Lösung bleiben muß. In diesem Falle tritt beim Einleiten von HCl sehr bald eine Chlorentwicklung auf; trotzdem man aus dieser Erscheinung auf eine weitergehende Reduktion schließen sollte, ist der sich hierbei ausscheidende Körper ein Doppelsalz des Mangan-tetrachlorids von der normalen Zusammensetzung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, während das Filtrat, welches im ersten Stadium der Einwirkung freies Mangantrichlorid enthält, wovon man sich durch Zusatz von Pyridin überzeugen kann, schließlich unter Entfärbung zu Manganchlorür reduziert wird. Die Chlorentwicklung ist demnach in diesem Falle der Zersetzung des nach (2) zunächst gebildeten freien MnCl_3 zuzuschreiben. Die Festigkeitsverhältnisse der in der Lösung sich bildenden Chloride und dementsprechend ihr Gleichgewichtszustand wird demnach durch die Anzahl vorhandener Kaliumionen wesentlich beeinflusst. Der Vorgang verläuft anders, wenn das ganze in der Lösung befindliche Mangan in der Form des Kaliumdoppelsalzes ausgeschieden werden kann, als wenn ein Theil des Mangans als freies Chlorid in der Lösung verbleibt. Als wichtigstes Ergebnis dieser Versuche dürfte der Nachweis zu bezeichnen sein, der hier zum ersten Male einwandfrei geführt wird, daß Mangantetrachlorid, wenn auch nicht in freier Form, so doch in Lösung und in der Form des Kaliumdoppelsalzes existenzfähig ist. Unsichere Resultate erzielte man dagegen bei Versuchen die den Kaliumdoppelsalzen

entsprechenden Ammoniumsalze darzustellen, wenigstens konnte eine Verbindung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ nicht erhalten werden. Wurde Ammoniumpermanganat mit Eisessig reduziert, so schied sich beim Einleiten von HCl ein äußerlich dem Kaliumsalz ähnlicher krystallinischer Niederschlag aus, welcher nur sehr wenig Ammoniak ($1-2\%$), außerdem aber auch Essigsäure enthielt und dem Oxydationsgrade nach sich einer Verbindung MnCl_4 stark näherte ($\text{Mn}:\text{akt. Cl}=1:1.7$). Setzte man der essigsauren Lösung, wie oben, von vornherein essigsaures Ammonium zu, so entstand wiederum ein Doppelsalz des Mangantrichlorids. Ob der so erhaltene Körper wirklich homogen ist, dürfte im Hinblick auf seine merkwürdige Zusammensetzung $2\text{MnCl}_3 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3\text{COOH}$, fraglich sein. Versuche mit Cäsiumpermanganat ergaben nur die Verbindung $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$; Thalliumpermanganat scheidet beim Einleiten von Salzsäure in die mit Essigsäure reduzierte Lösung Thalliumchlorür ab. — Die „Eisessigmethode“ läßt sich nicht nur für die Darstellung der Doppelchloride des Manganoxyds mit Erfolg anwenden, sondern auch für die Darstellung der Doppelsulfate. Die von FRANKE¹ auf anderem Wege erhaltene Verbindung $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ läßt sich aus der Eisessiglösung des Kaliumpermanganats mittels konzentrierter Schwefelsäure in quantitativer Ausbeute gewinnen. Bei dem Versuch, das entsprechende Ammoniumsalz darzustellen, wurde wiederum die Erfahrung gemacht, daß der entstehende Körper nur sehr wenig Ammoniak enthielt; auch bei Zusatz von Ammoniumacetat liefs sich eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung nicht gewinnen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der grünen Manganchloridlösung.

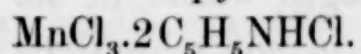
Zur Darstellung dieser Lösung werden die Oxyde des Mangans, nämlich Mn_2O_3 , Mn_3O_4 oder MnO_2 , in kleinen Mengen mit wasserfreiem, salzsäuregesättigtem Äther übergossen; das Oxyd löst sich dabei auf und man erhält eine tiefgrüne Lösung, welche jedoch stets nur wenig Chlorid enthält. Um konzentriertere Lösungen darzustellen, wendet man mit Salzsäure gesättigten absoluten Alkohol an. Nachdem Versuche mit rein dargestellten Oxyden ergeben hatten, daß es gleichgültig ist, von welchem Oxyd man ausgeht (siehe die Einleitung), wurde zu den Versuchen im größeren Maßstabe vor-

¹ Journ. pr. Chem. [2] 36, 453.

wiegend ein von der Firma E. MERCK in Darmstadt bezogenes „Manganoxyd“ verwendet, welches nach den Resultaten der jodometrischen Analyse noch gewisse Mengen Manganoxydul resp. Manganoxoxydul enthält. Dieses Oxyd wurde in einem trockenen Kolben von 300—500 ccm Inhalt mit der alkoholischen Salzsäure übergossen und unter kräftigem Schütteln in Lösung gebracht. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und wird von Zeit zu Zeit mit Wasser gekühlt. Eine Chlorentwicklung ist dabei nicht zu beobachten. Die tiefgrüne Lösung wird dann schnell zur Entfernung ungelöster Partikel bei bedecktem Trichter in eine trockene Saugflasche abgesaugt, da sie durch Faltenfilter nur äußerst langsam filtrierte.

Die so erhaltene ätherische oder alkoholische Lösung zersetzt sich mit der geringsten Menge Wasser sofort unter Abscheidung von Manganoxhydroxydhydrat; so lange sie einen genügenden Überschuss freier Salzsäure enthält, kann man sie kurze Zeit erhitzen, auch aufkochen, ohne daß sichtbare Zersetzung eintritt; bei längerem Erhitzen dagegen reduziert sie sich unter Entfärbung. Beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali tritt ebenfalls allmähliche Reduktion ein und es bleibt schließlich Manganchlorür zurück. Auch Zusatz von in Alkohol löslichen Metallchloriden, wie HgCl_2 , und anderen bewirkt sofort Reduktion. Wird die grüne Lösung mit genügenden Mengen salzsäurefreien absoluten Alkohols versetzt, so geht die grüne Farbe allmählich in violettrot bis rotbraun über. Durch Zusatz von Äther wird sie dann wieder grün.

2. Mangantrichloridpyridinchlorhydrat,



Versetzt man die filtrierte grüne alkoholische Lösung mit einem Überschuss einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Pyridinchlorhydrat und fügt unter Umschütteln wasserfreien Äther hinzu, so beginnt die Ausscheidung des Pyridindoppelsalzes, welche man durch Einstellen des geschlossenen Kolbens in Eis vervollständigt. Der abgeschiedene schwarzgrüne Niederschlag wird möglichst schnell abgesaugt, mit wasserfreiem Äther kurze Zeit gewaschen und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und aufbewahrt. So dargestellt bildet das Doppelsalz meist eine anscheinend amorphe oder doch nur undeutlich krystallinische Masse. In glänzenden, gut ausgeprägten schwarzgrünen Nadeln erhält man es, wenn man die Lösung des Mangantrichlorids nicht aus Manganoxyd, sondern durch Reduktion von Kaliumpermanganat mit alkoholischer Salz-

säure darstellt. Die hierbei stattfindende Reaktion ist, falls man mit HCl gesättigten Alkohol anwendet, explosivartig heftig und die Reduktion schreitet weiter fort, als beabsichtigt, was sich durch die unreine grüne Farbe der Lösung dokumentiert. Man übergießt daher das fein gepulverte Kaliumpermanganat (5 g) mit 50 ccm absoluten Alkohols und fügt dann ungefähr das gleiche Volum mit HCl gesättigten Alkohols unter Schütteln und Kühlung hinzu, wobei die Lösung eine reine, tiefdunkelgrüne Färbung annimmt. Man stellt dann den Kolben geschlossen einige Zeit in eine Kältemischung, wobei das gebildete Chlorkalium vollständig auskrystallisiert, saugt schnell ab und fügt zur Lösung in Alkohol gelöstes salzsaures Pyridin. Das Doppelsatz krystallisiert dann in glänzenden Nadeln aus und wird, wie oben mitgeteilt, getrocknet und aufbewahrt.

In wasserfreier Atmosphäre hält sich die Verbindung längere Zeit unverändert; an der Luft und im Präparatenglas giebt sie schnell Chlor ab und reduziert sich unter Entfärbung zu Oxydulsalz. In absolutem Alkohol löst sie sich mit rotbrauner Farbe,¹ in salzsäurehaltigem dagegen wieder grün; Äther fällt aus beiden Lösungen das Doppelsatz wieder aus, jedoch reduziert es sich dabei teilweise und wird immer heller, je öfter man löst und wieder fällt. Eine Reinigung auf diesem Wege ist also nicht möglich. Wasser löst das Salz zuerst klar mit rotbrauner Farbe auf; die Lösung trübt sich aber schnell unter Abscheidung von Manganoxhydroxydhydrat.

Die Analyse dieser, wie auch die der meisten anderen untersuchten Manganverbindungen wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz direkt in mit schwefliger Säure versetztes Wasser einwog, die schweflige Säure durch Kochen entfernte und das Mangan nach bekannter Methode mit Schwefelammonium als Sulfid fällte und bestimmte. Die Bestimmung des Chlors kann in den meisten Fällen durch Titration nach VOLHARD erfolgen, indem man die schwefligsaure Lösung der Substanz in der bekannten Weise mit Silbernitrat und Rhodanlösung titriert; die Titration muß aber so-

¹ Der Übergang der grünen Farbe in braun, unter Einwirkung des Alkohols, beruht zweifellos auf der hydrolysirenden Wirkung der Hydroxylgruppe und ist ebenso aufzufassen wie die Einwirkung von Wasser; nur schreitet bei Anwendung von Alkohol die Hydrolyse sehr langsam fort, so daß noch Gleichgewicht zwischen Basis und Säure besteht und keine Ausscheidung von Oxyd stattfindet, die man erst nach längerem Stehen der alkoholischen Lösung beobachtet.

fort nach der Lösung erfolgen; bleibt dieselbe auch nur kurze Zeit stehen, so ist der Endpunkt beim Zurücktitrieren nicht mehr scharf zu erkennen. Es dürfte sich hier um eine störende Einwirkung des Pyridins handeln. Die Oxydationsstufe wurde durch Ermittlung des bei Destillation mit rauchender HCl frei werdenden „aktiven“ Chlors ermittelt. Die organischen Basen wurden aus der Differenz berechnet.¹

Berechnet:		Gefunden:		
Mn	= 14.03 %	14.61	14.00 %	
Cl	= 45.13 „	44.70	44.20	44.67 %
PyH	= 40.84 „	—	—	—
<hr/>				
	100.00 %			
Akt. Cl	= 9.03 %	8.60	8.88	8.60 %

Da das Atomverhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor wie 1:1 ist, so liegt zweifellos ein Manganoxydsalz vor. Die Analysen lassen deutlich erkennen, daß die Substanz bereits einen geringen Chlorverlust erlitten hat. Bei der großen Zersetzlichkeit derselben ist ein solcher fast unvermeidlich.

3. Mangantrichloridchinolinchlorhydrat, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Dieses Doppelsalz ist viel zersetzlicher wie das Pyridinsalz und ist dementsprechend schwerer rein zu erhalten. Versucht man alkoholische Lösungsmittel bei der Darstellung anzuwenden, so tritt beim Zusatz der organischen Base partielle Reduktion des Mangantrichlorids ein und man erhält ein sehr unreines Produkt. Das führte auf den Gedanken, die durch Reduktion von Permanganaten mittels Eisessig erhaltene braune Acetatlösung (siehe weiter unten und in der Einleitung) zur Darstellung des Chinolinsalzes zu verwenden. Kaliumpermanganat ist für diesen Zweck nicht geeignet, da Salzsäure aus der Kaliumacetat enthaltenden Reduktionsflüssigkeit die in der Einleitung besprochenen und weiterhin näher zu beschreibenden Kaliumdoppelsalze abscheidet. Allerdings kann man das Chinolinsalz aus dem Filtrat vom Doppelsalze $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, welches freies Mangantrichlorid enthält, isolieren, ebenso wie das

¹ Mehrere Zahlen für denselben Bestandteil beziehen sich in den mitgeteilten Analysenresultaten fast stets auf Präparate verschiedener und verschiedenartiger Darstellungen. Da alle diese Substanzen sich nicht umkrystallisieren lassen, ist dies der einzige Weg, um ihre Homogenität zu erweisen.

Pyridinsalz; in besserer Ausbeute erhält man es aber, wenn man vom leicht löslichen Calciumpermanganat ausgeht und dieses nach der weiter unten zu beschreibenden Methode mit Eisessig reduziert. Die so erhaltene braune Lösung scheidet beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure kein den Kaliumsalzen entsprechendes Calciumdoppelchlorid aus. Fügt man dann in Eisessig gelöstes Chinolinchlorhydrat zu, so scheidet sich das Chinolinsalz in reinem Zustande aus.¹ Es gleicht in allen Punkten dem Pyridinsalz, nur ist es noch bedeutend unbeständiger.

4. Mangandibromidpyridinbromhydrat,
 $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$.

NICKLÈS² giebt an, durch Einwirkung von ätherischer Bromwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd Mangantetrabromid in Lösung erhalten zu haben. Bei Wiederholung des Versuches fanden wir, daß frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat sich allerdings sowohl in ätherischer wie in alkoholischer Bromwasserstoffsäure mit gelbbrauner Farbe löst; die Färbung rührt aber zweifellos von freiem Brom her. Setzt man zur alkoholisch-bromwasserstoffsäuren Lösung eine alkoholische Lösung von Pyridinbromhydrat, so scheidet sich, ohne daß sich weitere Reduktion durch Bromentwicklung bemerkbar macht, sofort obiges Doppelsalz des Manganbromürs ab. Mit Alkohol und Äther gewaschen stellt es weiße Nadeln dar, die sich beim Umkrystallisieren zersetzen und in feuchter Luft zerfließen.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 10.28 %	10.48 %
Br = 59.81 „	59.30 „

Mangandibromiddipyridin,
 $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Diese additionelle Verbindung wurde dargestellt im Hinblick auf die von REITZENSTEIN jüngst hervorgehobene Analogie, die zwischen der Zusammensetzung der Hydrate, der Ammoniak- und der Pyridinverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle besteht.³

¹ Die Operationen sind alle unter guter Kühlung mit Wasser vorzunehmen.

² NICKLÈS, *Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 161.

³ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 18, 254. Vergl. auch WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 201.

Aus der von REITZENSTEIN gegebenen Übersicht geht unter anderem hervor, daß für die Maximalanzahl der von irgend einem Salze addierten Pyridinmoleküle auch der Charakter des mit dem Metallatome verbundenen Säurerestes in Betracht kommt. In dieser Beziehung erscheint es auffällig, daß, während die Chloride im Maximum vier Moleküle Pyridin aufzunehmen vermögen, die Bromide und Jodide sich mit sechs Molekülen Pyridin vereinigen können. Allerdings sind nur drei solche Verbindungen bekannt, nämlich $\text{CuBr}_2 \cdot 6\text{Pyr}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 6\text{Pyr}$ und $\text{CdJ}_2 \cdot 6\text{Pyr}$.

Da es von Interesse erschien, das Material in dieser Richtung zu erweitern, so wurde die Einwirkung von Pyridin auf Manganbromür studiert. Es konnte hier aber nur eine Dipyridinverbindung erhalten werden. Dieselbe krystallisiert auf Zusatz von Pyridin zu einer wässerigen Lösung von Manganbromür in weißen Krystallen aus.

	Berechnet:	Gefunden:
Mn	= 14.75 %	14.96 %
Br	= 42.87 „	42.26 „

Die Verbindung giebt beim Erwärmen mit Wasser Pyridin ab. Sie entspricht ihrer Zusammensetzung nach dem Chlorid $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$.

Einwirkung von Eisessig auf Kaliumpermanganat.

5 g fein gepulvertes KMnO_4 werden in einem trockenen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit 150 ccm Eisessig übergossen. Ein Teil des Permanganats löst sich dabei mit violettroter Farbe. Erhitzt man nun auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme, so beginnt unter langsamer Braunfärbung der Flüssigkeit nahe dem Siedepunkt eine heftige Reaktion unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure. Man entfernt die Flamme und läßt die Reaktion von selbst zu Ende gehen. Man erhitzt darauf noch einmal kurze Zeit zum Sieden und läßt dann erkalten. Die so erhaltene Reduktionsflüssigkeit ist rotbraun und fast undurchsichtig. Da sie häufig noch unangegriffene Partikel von KMnO_4 enthält, wird sie durch eine mit wenig Asbest oder Glaswolle bedeckte Siebplatte in eine trockene Saugflasche schnell abgesaugt.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe dieser Lösung wurde in einer nicht abgewogenen Menge derselben das Verhältnis des Mangans zum wirksamen Sauerstoff resp. Chlor durch Destillation mit rauchender Salzsäure ermittelt.

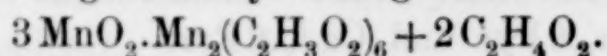
Auf 0.1239 g Mn wurden 0.1207 g Cl entwickelt.

$\text{Mn} : \text{Cl} = 1 : 1.5 = 2 : 3.$

Dieses Verhältnis entspricht einer Zusammensetzung der Lösung $2\text{MnO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ oder — was in Bezug auf die Oxydationsstufe dasselbe ist — $3\text{MnO}_2 + \text{MnO}$.

Wie in der Einleitung erörtert wurde, hat letztere Auffassung im Hinblick auf die bei der Einwirkung von HCl gewonnenen Resultate die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Mangandioxydmanganiacetat,



Kühlt man die braune Lösung schnell ab, so beginnt die Abscheidung von olivgrünen bis schwarzen wohlausgebildeten Krystallen von durchaus homogener Ausbildung. Diese Krystalle halten sich, nachdem man sie über Ätzkali getrocknet hat, in trockener Atmosphäre, auch im Präparatengläschen, sehr lange unverändert. In Eisessig lösen sie sich nicht wieder auf. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort. Fügt man zur Mutterlauge des Salzes wenige Kubikzentimeter Wasser, so krystallisiert das von CHRISTENSEN beschriebene Triacetat $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die Analyse der obigen Verbindung wurde in der Weise ausgeführt, daß man das Mangan durch Verglühen der Substanz und Wägen als Mn_3O_4 und die Essigsäure durch Elementaranalyse bestimmte. Das Resultat läßt im Zweifel darüber, ob man die Verbindung, wie oben geschehen, als Superoxydoxydverbindung oder als Superoxydoxydulverbindung im Sinne der Formel $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ zu formulieren hat. Außerdem ist es natürlich auch möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß ein Teil der Sauerstoffatome des MnO_2 durch Essigsäurereste ersetzt ist. Man hat kein Mittel, um unter diesen Möglichkeiten zu unterscheiden.

I. Berechnet für $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ 2 Essigs.::	II. Berechnet für $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 6 Essigs.:	Gefunden:			
Mn = 32.54 %	31.21 %	31.50	31.44	31.34	31.65 %
C = 22.70 „	21.79 „	22.89	23.27	—	— „
H = 3.07 „	3.40 „	3.18	2.99	—	— „
O = 41.69 „	43.60 „	—	—	—	—

Das atomistische Verhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor in der Verbindung ist, entsprechend obigen Formeln 5:8.

Berechnet mit HCl entwickeltes Cl für I:	Berechnet für II:	Gefunden:
$\text{Cl} = 33.51 \%$	32.15 %	31.98 %

**Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure
auf die Acetatlösung.**

**Mangantrichloridchlorkalium,
 $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$.**

Die Reduktion des Kaliumpermanganats mit Eisessig wird in derselben Weise wie oben ausgeführt, nur löst man im Eisessig die für ein Molekül berechnete Menge frisch geschmolzenen Kaliumacetats auf. Der Kolben mit der braunen Reduktionsflüssigkeit wird mit Wasser gekühlt, während man gut getrocknete gasförmige Salzsäure im schwachen Strome bis zur Sättigung einleitet. Hierbei ist am Schlufs eine schwache Chlorentwicklung zu beobachten. Der entstandene braune krystallinische Niederschlag wird rasch bei möglichst bedecktem, trockenem Trichter abgesaugt, mit Eisessig schnell gewaschen, bis derselbe farblos abläuft und dann im Exsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali von der Essigsäure befreit. Der so erhaltene Körper hat der Analyse nach die Zusammensetzung $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ und ist identisch mit der von NEUMANN¹ auf anderem Wege erhaltenen Verbindung.

**Mangantetrachloridtrichloridchlorkalium,
 $\text{MnCl}_4 \cdot \text{MnCl}_3 \cdot 5\text{KCl}$.**

Bei der Darstellung dieses Zwischenproduktes verfährt man wie oben, unterbricht aber das Einleiten der Salzsäure nach kurzer Zeit, ohne abzusättigen. Wird die Operation richtig geleitet, vor allen Dingen gut gekühlt, so darf dabei nicht die geringste Spur Chlor entweichen. Der erhaltene braune krystallinische Niederschlag ist äußerlich von dem des Doppelsalzes $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ kaum zu unterscheiden; vielleicht ist er eine Nuance dunkeler und jedenfalls noch leichter zersetzlich, als jener.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 15.06 %	15.19 15.19 %
Cl = 58.14 „	57.30 57.22 „
K = 26.80 „	28.49 28.85 „

Das atomistische Verhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor ist, entsprechend einer Verbindung von MnCl_4 mit $\text{MnCl}_3 = 2 : 3$.

Berechnet akt. Cl:	Gefunden:
Cl = 14.54 %	14.63 14.34 %

¹ l. c.

Mangantetrachloridchlorkalium, $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird Kaliumpermanganat in derselben Weise mit Eisessig reduziert, wie oben angegeben; nur muß der Zusatz von Kaliumacetat, der dort eine vollständige Überführung des beim Einleiten von HCl entstehenden Manganchlorids in das Kaliumdoppelsalz bezweckte, hier fortgelassen werden, damit die Lösung freies Manganchlorid enthält (siehe in der Einleitung). Zum Unterschied von den beiden Fällen, in denen Kaliumacetat zugesetzt wurde, tritt hier beim Einleiten von HCl , welches man bis zur Sättigung fortsetzt, sehr bald freies Chlor auf, während sich ein dunklerer, fast schwarzer krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Die Ausbeute an dessen Salz ist bei weitem geringer als in den anderen Fällen. Das Filtrat ist, da es noch freies Mangantrichlorid gelöst enthält, braun, und wird schliesslich bei lange fortgesetztem Einleiten von HCl unter Bildung von MnO_2 farblos. Fügt man zu dem braunen Filtrat des Tetrachloridsalzes Pyridin zu, so krystallisiert sofort die oben beschriebene Verbindung $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{PyrHCl}$ in glänzenden, schwarzgrünen Nadeln aus. Es ist dies eine der besten Darstellungsweisen dieses Salzes. — Die Analyse des schwarzen Niederschlages ergab:

Berechnet für K_2MnCl_6 :	Gefunden:
Mn = 15.91 %	16.43 16.11 %
Cl = 61.63 „	59.81 59.67 „
K = 22.56 „	23.15 23.97 „

Das atomistische Verhältnis vom Mn zu „aktivem“ Chlor ist den jodometrischen Analysen nach 1:1.8, während die Formel $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ 1:2 verlangt. Die Differenz ist eine Folge der außerordentlich leichten Zersetzlichkeit der Substanz, die schon beim Trocknen geringe Mengen Chlor abgibt und vollkommen unzersetzt nicht zur Analyse gebracht werden kann. Dies drückt sich auch in obigen Analysenwerthen aus, die für Chlor zu niedrig, für Mangan und Kalium zu hoch sind.

Berechnet akt. Cl:	Gefunden:
Cl = 20.49 %	18.82 18.27 18.37 %

Ist das Salz einmal trocken, so hält es sich im Exsiccator¹

¹ Beim Trocknen und Aufbewahren aller dieser Verbindungen ist der Exsiccator niemals zu evakuieren, da im Vakuum viel leichter Chlor abgegeben wird, als bei Atmosphärendruck.

längere Zeit, an der Luft zersetzt es sich unter Chlorabgabe sehr schnell.

Versuche mit Ammoniumpermanganat.

Wie in der Einleitung mitgeteilt, schlugen die Versuche, den Kaliumdoppelsalzen entsprechende Ammoniumdoppelsalze darzustellen, fehl. Zwar verläuft die Reduktion des Ammoniumpermanganats mit Eisessig analog der des Kaliumpermanganats, die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure liefert jedoch Produkte, deren Einheitlichkeit zweifelhaft ist. Setzt man essigsaures Ammonium zu, so erhält man ein Ammoniumdoppelsalz des Mangantrichlorids, welches außerdem noch Essigsäure enthält. Der Vollständigkeit halber sei die Analyse aufgeführt. Dieselbe würde die Formeln $\text{MnCl}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (I) oder $\text{MnCl}_3 \cdot 5\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (II) möglich erscheinen lassen.

Berechnet für I:	Berechnet für II:	Gefunden:
Mn = 13.58 %	12.00 %	12.79 %
Cl = 61.25 „	61.81 „	62.32 „
NH ₄ = 17.79 „	19.64 „	18.53 „
C ₂ H ₄ O ₂ = 7.41 „	6.55 „	6.36 „

Das Verhältnis von Mn:akt. Cl ist = 1:1.

Berechnet für I:	Berechnet für II:	Gefunden:
Cl = 8.7 %	7.7 %	7.27 %

Läfst man andererseits den Zusatz von Ammoniumacetat fort, so erhält man ein Produkt, welches — ebenfalls in Analogie mit den beim Kaliumsalz gemachten Beobachtungen — Mangantetrachlorid enthält. Das Verhältnis von Mn zum aktiven Chlor ist annähernd wie 1:2. Der Körper enthält aber nur 1.7—1.9% NH₄ und außerdem noch Essigsäure. Eine rationelle Formel läßt sich aus den bei der Analyse gewonnenen Resultaten nicht ableiten.

Mangantrichloridchlorcäsium, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde vom Cäsiumpermanganat ausgegangen. Da dasselbe noch nirgends beschrieben zu sein scheint, so sei mitgeteilt, daß man es durch doppelte Umsetzung von Silberpermanganat mit Cäsiumchlorid und vorsichtiges Eindampfen des Filtrates vom Chlorsilber in langen, glänzenden, dem KMnO_4 ähnlichen Nadeln erhält. Beim Eindampfen tritt teilweise Zersetzung unter Abscheidung eines hellbraunen Pulvers ein. Letzteres enthält

kein Mangan, ist daher möglicherweise ein höheres Oxyd des Cäsiums. Cäsiumpermanganat ist in Eisessig nur wenig löslich; im übrigen verläuft die Reduktion wie beim Kaliumsalz. Beim Einleiten von HCl scheidet sich ein brauner, krystallinischer, sehr zersetzlicher Niederschlag ab, der die Zusammensetzung $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$ hat.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 11.06 %	13.99 % ¹
Akt. Cl = 7.1 „	7.41 „

Thalliumpermanganat, TlMnO_4 .

Aus berechneten Mengen Thallosulfat und Baryumpermanganat erhielt man dieses noch unbekannte Permanganat nach dem Verdunsten der vom BaSO_4 dekantierten Flüssigkeit über Schwefelsäure in großen, fast schwarzen Prismen. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich Thalliumoxyd, Tl_2O_3 , ab. Beim Kochen mit Eisessig tritt dieselbe Reduktionserscheinung ein, wie beim Kaliumpermanganat. Leitet man dann in die essigsäure Lösung Salzsäure ein, so bildet sich kein Manganthalliumchlorid, sondern es fällt Thalliumchlorür aus.

Manganisulfatkaliumsulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

Dieses bereits von FRANKE² beschriebene Doppelsalz läßt sich mit Anwendung der „Eisessigmethode“ sehr leicht und in quantitativer Ausbeute rein darstellen. Man fügt zu der, wie oben angegeben, hergestellten Eisessiglösung des Kaliumpermanganats unter Kühlung konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Anteilen, wodurch anfangs ein Niederschlag entsteht, der auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure wieder in Lösung geht. Dann kocht man die Flüssigkeit kurze Zeit auf, wobei sich das Doppelsalz quantitativ abscheidet und die Lösung farblos wird. Der braune, krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 19.05 %	19.44 %
SO_4 = 67.18 „	67.43 „
K = 13.67 „	13.07 „
Act. Cl = 12.30 „	11.47 „

¹ Das angewandte Cäsiumchlorid enthielt Kaliumchlorid.

² FRANKE; *Journ. pr. Chem.* [2] 36, 453.

Bei dem Versuche, ein analoges Ammoniumdoppelsalz darzustellen,¹ wurden genau dieselben Erfahrungen gemacht wie beim Chlorid; es konnten keine Verbindungen in konstanter Zusammensetzung erhalten werden.

Anhang.

Da, wie vorstehend gezeigt, Eisessig, in anderen Fällen Alkohol,² für die Darstellung höherer, leicht zersetzlicher Chloride, die in wässrigen Flüssigkeiten nicht existenzfähig sind, sich als brauchbare Lösungsmittel erwiesen haben, wurde schliesslich noch versucht, die beim Mangan angewendeten Methoden auf die höheren Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels und Bleis zu übertragen. Positive Resultate erhielt man in dieser Richtung nur beim Blei.

Von höheren Oxyden des Eisens sind nur die leicht zersetzlichen Ferrate bekannt. Löst man Kaliumferrat, welches nach der Vorschrift von MOESER³ rein dargestellt wurde, in Eisessig, so erhält man eine rote, unbeständige Lösung, welche sich unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, wie zu erwarten war, sofort reduziert. — Ein höheres Chlorid des Kobalts ist in Lösung jedenfalls existenzfähig. Lässt man alkoholische Salzsäure auf frisch bereitetes Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3 , einwirken, so erhält man eine tief dunkelgrüne Lösung, welche sich aber schon beim Filtrieren durch Papier unter Blaufärbung reduziert. Auch Zusatz von Pyridin zur grünen Lösung bewirkt Reduktion und es krystallisiert eine kornblumenblau gefärbte Pyridinverbindung des Kobaltchlorürs aus. Eisessig löst Kobaltsesquioxyd mit dunkelbrauner Farbe. Wird in die Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalium Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich unter allmählicher Grünfärbung und schwacher Chlorentwicklung ein grüner Körper aus, der sich dann wieder löst. Nach der Absättigung mit HCl enthält die Lösung nur Kobaltchlorür. Leitet man nur so lange Salzsäure in kleinen Anteilen unter sorgfältiger Kühlung ein, bis nach dem Umschütteln

¹ LEPIERRE, *Compt. rend.* 120, 924.

² Mit Salzsäure gesättigten Methylalkohol verwandte schon vor uns J. KOPPEL für die Darstellung von Doppelsalzen des Certetrachlorids aus Cerdioxyd. (*Z. anorg. Chem.* 18, 305.) Obwohl Methylalkohol-Salzsäure auch auf die Manganoxyde stärker lösend wirkt als Äthylalkohol, so kommt ihm andererseits eine stärker reduzierende Wirkung zu, die seine Verwendung für unseren Zweck ausschloß.

³ MOESER, *Journ. pr. Chem.* 56, 425.

ein schwacher Chlorgeruch gerade bemerkbar wird, so scheidet sich ein grüner krystallinischer Körper aus, welcher, mit Eisessig ausgewaschen und über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, 14—16% „aktives“ Chlor enthält, sich also jedenfalls von einem „höheren“ Chlorid des Kobalts ableitet. Im übrigen lassen jedoch die bei der Analyse gewonnenen Zahlen keinen sicheren Schluss auf die Zusammensetzung resp. Einheitlichkeit der Substanz zu. — Bei den Versuchen mit Nickel wurden ähnliche Erfahrungen gemacht; nur sind die hier entstehenden Lösungen, wie vorauszusehen war, noch zersetzlicher als die des Kobalts.

Das Bleitetrachlorid und seine Verbindungen sind durch die Untersuchungen von CLASSEN und ZAHORSKI,¹ HUTCHINSON und POLLARD,² FRIEDRICH³ und WELLS und JOHNSTON⁴ bekannt. Zur Darstellung wurde bisher allgemein Bleidichlorid mit rauchender Salzsäure und Chlor behandelt. Die Operation ist langwierig und führt nur schwer zu reinen Produkten. HUTCHINSON und POLLARD haben ihr Bleitetraacetat aus Mennige und Eisessig gewonnen und dieses dann zur Darstellung der Doppelsalze des Tetrachlorids benutzt. — Die Doppelsalze mit organischen Basen erhält man sehr leicht in guter Ausbeute und rein durch Lösen von Bleisuperoxyd in alkoholischer Salzsäure. Die Lösung enthält Bleitetrachlorid. Man stellt ein kleines Becherglas mit mässig konzentrierter alkoholischer Salzsäure in Eis und fügt in kleinen Anteilen, unter Umrühren, am besten frisch dargestelltes Bleidioxyd zu. Man läßt dann die Flüssigkeit etwa noch 10 Minuten unter zeitweiligem Umrühren stehen, wobei sich alles mit gelber Farbe löst. Eine geringe Reduktion ist dabei nicht zu vermeiden; es scheidet sich etwas Bleidichlorid ab, von dem man abgießt. Die gelbe Lösung kann dann zur Darstellung der Doppelsalze direkt verwendet werden. Beständiger wird sie, wenn man sie unter Kühlung mit gasförmiger HCl sättigt.

Auf Zusatz von Pyridin krystallisiert das bereits bekannte Pyridinsalz, $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{PyrHCl}$, in schönen gelben Krystallen aus. Dasselbe wurde mit Alkohol und Äther gewaschen.

¹ CLASSEN und ZAHORSKI, *Z. anorg. Chem.* **4**, 100.

² HUTCHINSON und POLLARD, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 212.

³ FRIEDRICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1434.

⁴ WELLS und JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* **4**, 337.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 36.1 %	36.31 %
Akt. Cl = 11.1 „	11.72 „

Sehr schön krystallisierte Doppelsalze giebt die Lösung auch mit Di- und Triäthylaminchlorhydrat, ebenso mit Tetramethylammoniumchlorid. Ein besonders schön in citronengelben Blättchen krystallisierendes Salz liefert Monomethylanilin. Von diesen neuen Doppelsalzen wurde nur analysiert das

Bleitetrachloriddiäthylaminchlorhydrat,
 $\text{PbCl}_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH.HCl}]_2$.

Dasselbe zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37.47 %	37.94 37.40 %

Alkoholische Bromwasserstoffsäure reduziert Bleisuperoxyd unter allen Umständen unter Bildung von Bleidibromid.

Berlin N., Wissenschaftl.-chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1899.

Notizen über Chromylchlorid, Chlorchromsäure und Amidochromsäure.

Von

RICHARD JOS. MEYER und HANS BEST.

Die nachstehenden Versuche sind im Anschluß an die bei der Darstellung der höheren Chloride des Mangans¹ gemachten Beobachtungen ausgeführt worden und verfolgten den Zweck, die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und von Eisessig-Salzsäure wie dort auf die höheren Oxyde des Mangans und die Übermangansäure, so hier auf die Chromsäure zu studieren.

Die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf Chromsäure führt, wie vorausszusehen war, auch bei sorgfältigster Ausschließung von Wasser und bei niedrigen Temperaturen direkt zur Bildung von Chromtrichlorid, ohne daß sich Zwischenprodukte fassen lassen. Gegen Essigsäure ist die Chromsäure dagegen, wie bekannt, sehr beständig. Leitet man in eine Lösung von Chromsäure in Eisessig unter Kühlung trockene gasförmige Salzsäure ein, so tritt keine Chlorentwicklung auf, die Lösung färbt sich tief dunkelrot und enthält Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 . Es übt hierbei also die Essigsäure dieselbe wasserentziehende Wirkung aus, wie bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Chromylchlorids die konz. Schwefelsäure. Leider bietet diese Bildungsweise keinen neuen Weg, um reines Chromylchlorid darzustellen, da sich Essigsäure und Chromylchlorid infolge ihrer beiderseitigen sehr hohen Tension unter keinem Druck durch fraktionierte Destillation von einander trennen lassen. Wir haben nun versucht, die Lösung von Chromylchlorid in Essigsäure zur Darstellung von Derivaten desselben zu benutzen, in ähnlicher Weise wie beim Manganchlorid, indem wir organische Basen einwirken ließen. Fügt man zur Lösung von Chromsäure in Eisessig

¹ Siehe die vorstehende Abhandlung.

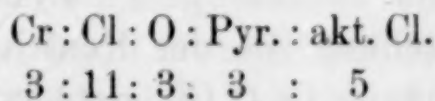
gleichfalls in Eisessig gelöstes Pyridin und leitet dann unter Kühlung gasförmige Salzsäure ein, so scheiden sich prächtig schillernde, braungoldene Blättchen ab. Zugleich beobachtet man eine ziemlich lebhaft Chlorentwicklung, welche auf einen Reduktionsvorgang hinweist. Die Resultate der Analyse der Substanz, welche abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet wurde, bestätigen dies. Die Werte schwanken infolge der grossen Zersetzlichkeit des Körpers einigermaßen.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $\text{Cr}_3\text{O}_5\text{Cl}_8 \cdot 3\text{PyrHCl}$:
Cr = 18.71 %	19.09 %	18.17 %
Cl = 46.02 „	45.93 „	46.6 „
Pyridin ¹ = 29.40 „	—	28.8 „
O ² + H = 5.87 „	—	5.8 „
100.00 %		

Um den Oxydationsgrad der Verbindung mit einiger Sicherheit zu ermitteln, wurde in einer ungewogenen Probe der frisch dargestellten, nicht getrockneten Substanz das Verhältnis von Chrom zum „aktiven“, durch Kochen mit rauchender HCl austreibbarem Chlor bestimmt.

Gefunden in Gramm	Atomit. Verhältnis von Cr : Cl
1. Cr=0.06396, Cl=0.07730	1 : 1.77
2. Cr=0.09190, Cl=0.11517	1 : 1.82
3. Cr=0.0534, Cl=0.06264	1 : 1.72
Mittel: 1 : 1.77	

Der Mittelwert aus weiteren acht, an getrockneter Substanz ausgeführten Bestimmungen ergibt einen Gehalt von 21.89 % „aktivem“ Chlor. Aus diesen Daten leitet sich folgendes Atomverhältnis der Bestandteile ab:

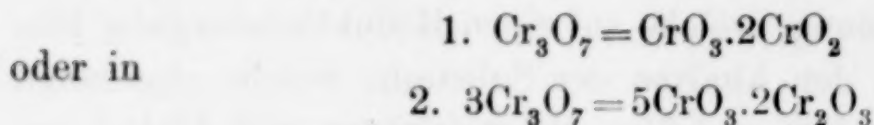


Die Verbindung enthält also 3 Mol. Pyridin — den Bildungsverhältnissen entsprechend in der Form des Chlorhydrats —, ihre

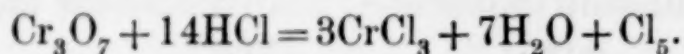
¹ Durch Verbrennung und volumetrische Stickstoffbestimmung.

² Aus der Differenz.

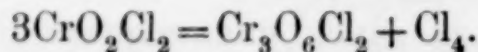
Formel ist demnach aufzulösen in $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_8 \cdot 3\text{Pyr} \cdot \text{HCl}$. Der Rest $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_8$ leitet sich von dem Oxyd Cr_3O_7 ab, welches seinerseits entweder in $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{CrO}_2$:



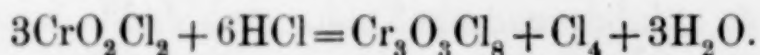
aufgelöst werden kann, wenn man CrO_2 — wie es gewöhnlich geschieht — als „chromsaures Chromoxyd“ auffasst. Hiermit stimmt auch das gefundene Verhältnis von Cr : aktivem Cl = 3 : 5 überein, denn:



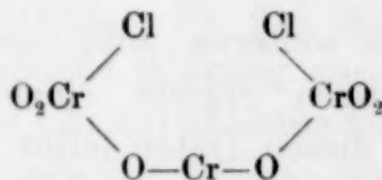
Ihrer Bildungsweise nach ist nun die Verbindung ein Reduktionsprodukt des Chromylchlorids. Als solches ist bereits durch THORPE das sogen. „Trichromylchlorid“, $\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$, bekannt, welches man durch Erhitzen von Chromylchlorid auf 180° im geschlossenen Rohr erhält:



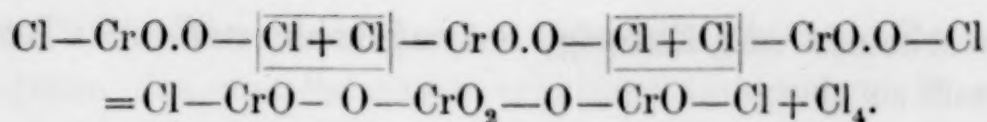
Offenbar besteht nach Bildung und Zusammensetzung eine enge Verwandtschaft zwischen diesem Körper und unserem. Die Verbindung $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_8$ stellt sich nämlich einfach als ein Trichromylchlorid dar, in dem drei O-Atome durch Cl substituiert sind, entstanden nach



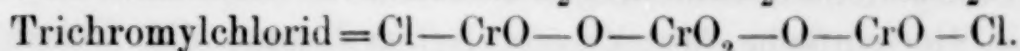
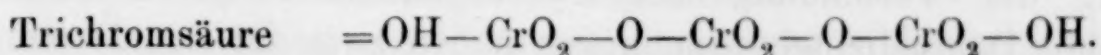
Will man sich nun über die Konstitution des Komplexes $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_8$ eine Vorstellung machen, so muß zunächst hervorgehoben werden, daß das von THORPE für das Trichromylchlorid aufgestellte Formelbild



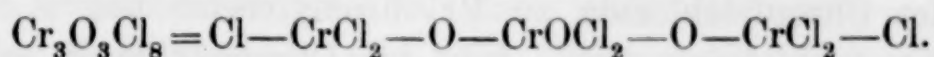
durch die Annahme von zweiwertigem Chrom unwahrscheinlich ist. Eine brauchbare Vorstellung von der Konstitution dieser sowie der ihr verwandten Verbindung $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_8$ giebt wohl folgende Betrachtung: Beim Erhitzen von Chromylchlorid $\text{Cl}-\text{CrO}_2-\text{Cl}$ auf 180° kondensieren sich 3 Moleküle dieser Verbindung unter Verlust von vier Atomen Chlor zu Trichromylchlorid $\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$. Dieser Vorgang kann ungezwungen wohl nur so aufgefaßt werden, daß die Sauerstoffatome die Bindung der 3 Moleküle übernehmen:



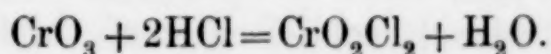
Das „Trichromylchlorid“ stellt sich danach einfach als das Säurechlorid einer partiell reduzierten Trichromsäure dar:



Die Verbindung $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_8$ leitet sich dann von dem Trichromylchlorid durch Ersatz dreier O-Atome durch Chlor ab:



Sie ist als Hexachlortrichromylchlorid zu bezeichnen. Ihre Bildung, nach der mitgeteilten Methode, vollzieht sich folgendermaßen: Leitet man gasförmige HCl in eine Lösung von Chromsäure in Eisessig ein, so bildet sich unter Ersatz eines O-Atoms durch Cl_2 Chromylchlorid, wie durch Destillation der essigsauren Lösung im Vakuum nachgewiesen werden kann:



Ist jedoch zugleich Pyridin zugegen, so beobachtet man lebhaftere Chlorentwicklung; es bildet sich dabei zunächst wohl aus dem Chromylchlorid, unter gleichzeitiger partieller Oxydation der organischen Base, Trichromylchlorid, welches dann durch das frei werdende Chlor weiter zu Hexachlortrichromylchlorid chloriert wird. Dafs ein so ausgeprägt negativer Komplex sich dann noch mit salzsaurem Pyridin zu einer doppelsalzartigen Verbindung zu vereinigen vermag, ist allerdings auffallend.

Dasselbe Produkt erhält man, wenn man nicht von der Chromsäure ausgeht, sondern direkt reines Chromylchlorid in Eisessig löst und auf die Lösung Pyridinchlorhydrat mit oder ohne gleichzeitiges Einleiten von HCl einwirken läßt. Es geht daraus hervor, dafs die Reduktionswirkung nur durch die organische Base, nicht durch die Salzsäure hervorgebracht wird. Die eminent oxydierende Wirkung, die das Chromylchlorid auf organische Körper ausübt, ist bekannt. Mit Äther, Alkohol, Aceton reagiert es auf das heftigste unter Feuererscheinung und Verkohlung, auch die Homologen des Benzols, Toluol, Xylol u. s. w. werden sehr energisch oxydiert; Benzol selbst wird erst ganz allmählich angegriffen, Pyridin und Chinolin reagieren dagegen mit grofser Heftigkeit. Ganz widerstandsfähig gegen die oxydierende Wirkung des Chromyl-

chlorids scheinen nur Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff zu sein.

Die Unveränderlichkeit der Lösung des Chromylchlorids in Eisessig legte den Gedanken nahe, eine Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung auf kryoskopischem Wege auszuführen. Frühere Dampfdichtebestimmungen haben zwar für den Dampf unzweideutig die einfache Molekulargröße erwiesen, die Flüssigkeit selbst ist aber in dieser Richtung noch nicht untersucht worden; es bot dies ein gewisses Interesse, insofern die leichte Kondensierbarkeit des Chromylchlorids zu Trichromylverbindungen die Möglichkeit ins Auge fassen liefs, dafs das Chromylchlorid selbst eine polymere Form von CrO_2Cl_2 darstellen könnte.

Lösungsmittel: Eisessig. $K=38.6$.

1. $g = 0.5657$ g, $G=35.8$, $t-t_1=0.28$. . $M=218.^1$

2. $g = 0.7896$ g, $G=23.4$, $t-t_1=0.625$. . $M=208$.

Berechnet für CrO_2Cl_2 . . $M=154.2$.

Ob man aus diesen Resultaten auf eine beginnende Polymerisation des Chromylchlorids schliessen darf, bleibt zweifelhaft; zur Entscheidung der Frage sollen die Molekulargewichtsbestimmungen mit Präparaten verschiedenen Alters wiederholt werden. Es ist sehr möglich, dafs die festen roten Produkte, welche sich bei längerem Aufbewahren des Chromylchlorids bilden und die auch stets bei der Destillation desselben im Rückstande bleiben, durch Assoziation mehrerer Moleküle entstehen.

Es wurde ferner die Einwirkung von Pyridin und Chinolin auf die Chlorchromsäure untersucht. Kaliumchlorchromat wurde auf die bekannte Weise aus Kaliumbichromat und Salzsäure dargestellt. Von dem so erhaltenen und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierten Salz geben die Handbücher übereinstimmend an, dafs es nicht durchaus beständig sei, sondern nach einiger Zeit Chlor abgäbe. Thatsächlich ist diese Zersetzlichkeit wohl nur eine Folge davon, dafs man nach der bisher befolgten Methode der Darstellung die anhaftende Salzsäure nicht vollständig entfernen kann,

¹ Das für die Molekulargewichtsbestimmungen benutzte Chromylchlorid war frisch aus Kaliumbichromat dargestellt und durch oft wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt worden; die Flüssigkeit wurde dann sofort in kleine dünnwandige, gewogene Glaskugeln gefüllt; diese wurden zugeschmolzen, wieder gewogen und dann direkt in das mit Eisessig beschickte Gefriergefäfs des Apparates gebracht, woselbst die Kugeln mittels des Rührers zertrümmert wurden.

die dann die Ursache der langsamen Zersetzung bildet. Krystallisiert man dagegen das aus Salzsäure erhaltene Chlorochromat aus Eisessig um, in dem es sich leicht löst und trocknet es dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali, so kommt ihm nach unseren Erfahrungen unbegrenzte Haltbarkeit zu. — Fügt man zu einer Lösung von Kaliumchlorochromat in Eisessig oder in verdünnter Salzsäure Pyridin oder Chinolin oder deren Chlorhydrate zu, so krystallisieren Pyridin- und Chinolinchlorochromat in schönen gelbroten Krystallen aus. Diese Salze sind durchaus beständig und lassen sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren. Hier tritt also keine Reduktion ein, wie beim Chromylchlorid, sondern es erfolgt einfache Anlagerung der Base.

Pyridinchlorochromat,
 $\text{Cl}-\text{CrO}_2-\text{OHC}_5\text{H}_5\text{N}.$

	Berechnet:	Gefunden:
Cr	= 24.19 %	24.61 %
Cl	= 16.45 „	16.53 „
Pyr. ¹	= 36.62 „	37.14 „

Chinolinchlorochromat,
 $\text{Cl}-\text{CrO}_2-\text{OHC}_9\text{H}_7\text{N}.$

Dies Salz ist etwas unbeständiger als das Pyridinsalz. Es verliert an der Luft allmählich geringe Mengen Chinolin; es löst sich etwas schwerer in HCl als jenes.

	Berechnet:	Gefunden:
Cr	= 19.64 %	19.97 %
Cl	= 13.36 „	13.47 „
Chin.	= 48.60 „	46.53 „

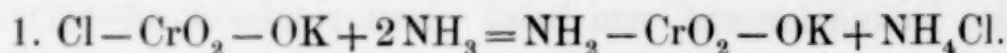
Kaliumchlorochromat löst sich, wie wir fanden, leicht in Aceton auf. Dieser Umstand veranlafte uns, die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine solche Lösung zu studieren, um auf diesem Wege womöglich zu den viel diskutierten Amidochromaten zu gelangen. Die dahin zielenden Versuche waren jedoch erfolglos. HEINTZE² wie auch später LÖWENTHAL³ wollen Amidochromate durch Suspendieren von Chlorochromaten in wasserfreiem Äther und Ein-

¹ Durch Verbrennung und gasometrische N-Bestimmung.

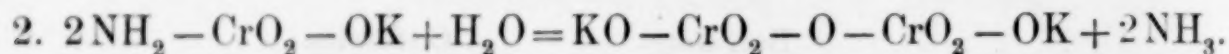
² HEINTZE, *Journ. pr. Chem.* [2] 4, 214.

³ LÖWENTHAL, *Z. anorg. Chem.* 6, 355.

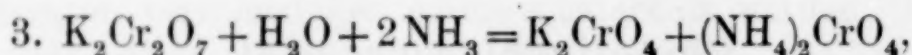
leiten von gasförmigem Ammoniak erhalten haben. Wie WYROUBOFF¹ und WERNER und KLEIN² nachgewiesen haben, werden auf diesem Wege nur Gemische von Kaliumbichromat und Chlorammonium erhalten, so daß bisher die Existenzfähigkeit von Amidochromaten nicht erwiesen erscheint. Auffallend blieb dabei immerhin die Konstanz der Zusammensetzung und die einheitliche Krystallisation, welche die von HEINTZE und LÖWENTHAL als Amidochromate angesprochenen Produkte besaßen. Zur Aufklärung kann vielleicht folgende Betrachtung dienen: Bei der Einwirkung von NH_3 auf das in Äther suspendierte Chlorochromat mögen Amidochromat und Chlorammonium entstehen.



Laugt man dann, wie es genannte Autoren vorschreiben, das erhaltene Gemisch mit Wasser aus, so tritt zugleich Zersetzung des Amidochromats unter Bildung von Kaliumbichromat und Ammoniak ein:

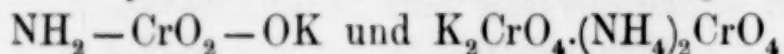


Das abgespaltene Ammoniak würde dann bei Gegenwart von Wasser sofort auf das Bichromat unter Bildung von Monochromat einwirken:



so daß das Endprodukt der Reaktion Kalium- und Ammoniumchromat wäre.

Diese beiden Salze bilden nun, wie JOHNSON gezeigt hat,³ lose, doppelsalzartige Verbindungen mit einander, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß sowohl HEINTZE wie LÖWENTHAL solche Doppelsalze in Händen gehabt und als Amidochromate angesprochen haben. Ein Vergleich der prozentischen Zusammensetzung von



läßt diese Annahme ebenfalls denkbar erscheinen.

Berechnet für $\text{NH}_2-\text{CrO}_2-\text{OK}$:	Berechnet für $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
Cr = 33.5 %	30.0 %
NH_2 = 10.3 „	9.2 „
K = 24.8 „	22.5 „

Löste man Kaliumchlorochromat, welches aus Eisessig umkrystallisiert worden war, in wasserfreiem, reinem Aceton und leitete

¹ WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.* [3] 12, 845.

² WERNER und KLEIN, *Z. anorg. Chem.* 9, 291.

³ JOHNSON, *Journ. pr. Chem.* 62, 261; vergl. auch ZEHENTER, *Monatsh. f. Chem.* (1897) 18, 48.

in die Lösung unter sorgfältiger Kühlung gasförmiges, trockenes Ammoniakgas ein, so fiel anfangs ein rotbrauner Körper aus, der sich bei weiterem Einleiten vermehrte, dabei aber durch stetig wachsende Beimengung von Chlorammonium sich heller färbte und schliesslich nach der Absättigung mit Ammoniak ein hellgelbes krystallinisches Pulver bildete. Da auch der zuerst ausfallende rotbraune Niederschlag sich als nicht einheitlich erwies und schon Chlorammonium enthielt, so wurde versucht, das Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln — mit Ausschluss des Wassers — zu zerlegen. In dieser Beziehung erwiesen sich indifferente organische Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und andere, als wirkungslos; aus einer Lösung des Gemisches in konzentriertem Ammoniak krystallisierte Ammoniumchromat, absoluter Alkohol löste zum grössten Teil, zugleich trat aber Reduktion ein, Eisessig liess wiederum Gemische auskrystallisieren, welche Chlorammonium enthielten. Es gelang also auch in dieser Weise nicht, die Existenz von Amidochromaten nachzuweisen.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1899.

Die Bestimmung des Goldes nach der jodometrischen Methode.

Von

F. A. GOOCH und FREDERICK H. MORLEY.¹

In einer kürzlich publizierten Untersuchung, durch welche konstatiert werden sollte, ob sich kleine Goldmengen durch Thiosulfat unter Vermittelung von Jod titrimetrisch bestimmen lassen, kam PETERSON² zu dem Resultat, daß durchschnittlich zum Entfärben der tiefblauen Jodstärke bis auf schwach rosa — diese Farbe tritt vor der gänzlichen Entfärbung der Lösung auf — eineinhalbmals so viel Thiosulfat verbraucht wird, als sich theoretisch unter der Annahme berechnet, daß das Thiosulfat in der gewöhnlichen Weise in Tetrathionat übergeht. PETERSON erklärt diese Anomalie durch die Annahme, daß außer der normalen Reaktion zwischen dem freien Jod und dem Thiosulfat noch eine Einwirkung des letzteren auf das Aurosalz, welches bei der Reduktion gebildet wird, stattfindet, indem sich etwa ein dem bekannten Silbernatriumthiosulfat analoges Goldnatriumthiosulfat bildet. Diese hypothetische Reaktion ist nun der Natur der Sache nach sehr unwahrscheinlich, da keinerlei Veranlassung vorliegt, anzunehmen, daß das lösliche Doppelthiosulfat nicht mit dem vorhandenen freien Jod in Reaktion trete. Unsere Untersuchungen über die Einwirkung von Thiosulfat auf ein Gemisch von Aurichlorid und Jodkalium, deren nähere Darlegung weiter unten folgt, gaben denn auch keinerlei Anzeichen dafür, daß ein stärkerer Thiosulfatverbrauch stattfindet, als der Theorie entspricht; diese erfordert die glatte Bildung von Tetrathionat durch die Einwirkung von freiem Jod auf Natriumthiosulfat.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* 19, 63.

Bei unseren Vorversuchen zeigte es sich, daß praktisch übereinstimmende Resultate erhalten wurden, wenn man die durch Jodstärke tiefblau gefärbte Lösung direkt mit Thiosulfat auf „rosa“ titrierte; die Übereinstimmung der Resultate wurde jedoch noch erhöht, wenn man die Lösung zunächst durch einen ganz geringen Überschufs von Thiosulfat gänzlich entfärbte und dann mit Jod auf rosa zurücktitrierte.

Es zeigte sich auch, daß die unter Ausscheidung von freiem Jod stattfindende Reduktion des Goldsalzes sowohl von dem Verdünnungsgrade als auch von der vorhandenen Jodidmenge und ebenfalls von der Zeitdauer der Reaktion abhängig ist.

Die folgende Tabelle, in der jede Zahl der Durchschnittswert mehrerer gut übereinstimmender Titrationen ist, zeigt die Abhängigkeit der unmittelbar erfolgenden Jodausscheidung sowohl von der vor dem Zusatz des Jodids erfolgten Verdünnung der Lösung mit Wasser als auch von der Menge dieses Jodidzusatzes.

	Kaliumjodid					Goldchlorid g	Flüssigkeitsvolumen vor dem Zusatz d. Thiosulfats ccm
	0.01 g	0.02 g	0.05 g	0.1 g	0.2 g		
$\frac{1}{100}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung ccm	0.81	0.81	0.81	0.82	0.84	0.00087	15
	0.77	0.78	0.80	0.81	0.81	0.00087	25
	0.74	0.72	0.78	0.79	0.80	0.00087	50
	0.61	0.61	0.68	0.76	0.79	0.00087	100
	0.45	0.49	0.60	0.72	0.75	0.00087	200

Es ist deutlich erkennbar, daß für die kleineren Jodidmengen die Abscheidung von Jod sehr schnell mit der Verdünnung abnimmt. Bei Anwendung größter Jodidmengen werden bei der strengsten Konzentration offenbar zu hohe Werte abgelesen — vielleicht deswegen, weil sich der wohlbekannte Einfluß konzentrierter Jodidlösungen auf die Empfindlichkeit der Stärkeendreaktion geltend macht. Bei einem Volumen von 25—50 ccm scheint 0.1 g Kaliumjodid die geeignete Menge zu sein; bei einem Volumen von 15 ccm genügt 0.01—0.05 g Kaliumjodid; bei noch geringeren Verdünnungen reicht sogar, wie sich aus den folgenden Tabellen ergibt, eine noch kleinere Jodidmenge aus.

Bei der Versuchsreihe, deren Resultate in der weiter unten stehenden Tabelle I enthalten sind, wurde eine Lösung von reinem

Goldchlorid mit 0.8710 g im Liter verwendet; der Gehalt derselben wurde sorgfältig gewichtsanalytisch in der gewöhnlichen Weise durch Ferrosulfat und durch Reduktion mit einer alkalischen Formaldehydlösung nach VANINO¹ bestimmt. Eine annähernd 100stel-norm. Jodlösung wurde hergestellt durch sorgfältiges Verdünnen von 100 ccm einer fast $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung auf 1 Liter; der Titer der letzteren Lösung war genau durch $\frac{1}{10}$ -norm. arsenige Säure bestimmt. Die angewendete $\frac{1}{100}$ -norm. Thiosulfatlösung (annähernd 1.7012 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Liter enthaltend) stellten wir durch Verdünnen von 100 ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung auf 1 Liter her; die $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung war genau gegen die erwähnte Jodlösung eingestellt worden. Die benutzte Jodkaliumlösung enthielt 10 g Kaliumjodid im Liter.

Tabelle I.

Die Goldchloridlösung enthält 0.8710 g im Liter.

Die Thiosulfatlösung (cr. $\frac{1}{100}$ -norm.) enthält 1.7012 g im Liter.

Die Jodlösung (cr. $\frac{1}{100}$ -norm.) enthält 1.3697 g im Liter.

Das Volumen bei Beginn der Titration beträgt annähernd 50 ccm.

	Angew. AuCl_3 ccm	Angew. KJ g	Verbrauchtes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Gefund. Au g	Berechn. Au g	Fehler	
						g	%
1	5	0.05	4.02	0.00426	0.00435	-0.00009	2.1
2	5	0.05	4.01	0.00425	0.00435	-0.00010	2.3
3	5	0.05	4.06	0.00431	0.00435	-0.00004	0.9
4	5	0.05	4.07	0.00432	0.00435	-0.00003	0.7
5	5	0.05	4.04	0.00428	0.00435	-0.00007	1.6
6	10	0.08	8.17	0.00867	0.00871	-0.00004	0.5
7	10	0.08	8.15	0.00864	0.00871	-0.00007	0.8
8	10	0.08	8.16	0.00865	0.00871	-0.00006	0.7
9	10	0.08	8.15	0.00864	0.00871	-0.00007	0.8
10	10	0.08	8.19	0.00869	0.00871	-0.00002	0.2
11	10	0.08	8.46	0.00897	0.00871	+0.00026	3.0
12	10	0.08	8.24	0.00874	0.00871	+0.00003	0.3

Bei der Ausführung der Versuche wurde eine passende Menge der Goldchloridlösung aus einer Bürette abgemessen und mit der angegebenen Jodkaliummenge versetzt, wobei stets ein Vielfaches der theoretisch für das benutzte Goldchlorid erforderlichen Menge verwendet wurde, so daß sich das zunächst abgeschiedene Gold-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1763.

jodür leicht wieder auflösen konnte. Zu dem so bereiteten Gemisch fügte man eine hinreichende Menge klarer Stärkelösung und entfärbte dann vollständig durch Thiosulfat; hierauf wurde mit Jod auf schwach rosa zurücktitriert. Nach der Theorie werden durch jedes Mol. Goldchlorid (entsprechend 1 Atom Gold) aus dem Kaliumjodid 2 Atome Jod freigemacht; ferner oxydiert das freie Jod (2 Atome) 2 Moleküle Thiosulfat zu 1 Mol. Tetrathionat; es entspricht demnach jeder Kubikcentimeter der verbrauchten Thiosulfatlösung (nach Abzug der Menge, welche bei der Rücktitration mit Jod zerstört wird),

$$\frac{197.3}{2(158.22)} \times 0.0017012 = 0.001061 \text{ g Gold.}$$

Diese Resultate stimmen offenbar mit der angegebenen Theorie überein, wonach bei dieser Reaktion 2 Mol. Thiosulfat äquivalent sind 2 Atomen Jod oder 1 Atom Gold. Es ist kein Anzeichen dafür vorhanden, daß der von PETERSON angegebene Mehrverbrauch von Thiosulfat stattfindet.

Die Konzentration der bei den beschriebenen Versuchen benutzten Titerlösungen war derartig, daß ein Ablesefehler von 0.01 ccm einem Fehler von 0.00001 g Gold entspricht.

Man kann nun nicht annehmen, daß die üblichen Ablesungen auf mehr als 0.02 ccm genau sind; da nun drei Lösungen abzumessen sind, so würde sich unter der Annahme, daß die Ablesungsfehler alle nach derselben Richtung liegen, bei dem gefundenen Gold infolgedessen ein Fehler von 0.00006 g ergeben.

Bei den folgenden Versuchen wurden daher Lösungen verwendet, die durch sorgfältiges Verdünnen der vorher benutzten erhalten waren.

Durch die Anwendung einer noch verdünnteren Goldlösung wurde dadurch überflüssig gemacht, das Gemisch von Goldchlorid und Kaliumjodid vor der Titration mit Thiosulfat zu verdünnen. — Bei der Anwendung einer $\frac{1}{1000}$ -norm. Jodlösung stellte sich jedoch heraus, daß es erforderlich war, für Volumina bis zu 30 ccm eine Korrektur von 0.1 ccm (der Jodlösung) anzuwenden, und zwar deswegen, weil diese Menge für die Erzeugung der Rosafärbung notwendig war, wie blinde Versuche mit goldfreien Lösungen zeigten. Nach Zusatz von 0.1 ccm einer $\frac{1}{1000}$ -norm. Jodlösung zu einem Gemisch von Jodkalium und Stärke (bis 30 ccm) gab 1 Tropfen der Goldlösung (entsprechend 0.000002 g Au) eine deutliche Rosafärbung; wurde die erwähnte Jodmenge jedoch nicht zugesetzt, so waren zur Erzielung der gleichen Farbe fünf Tropfen der Goldlösung (entsprechend 0.000010 g Gold) erforderlich.

Tabelle II.

Goldchloridlösung = 0.0871 g im Liter.

Natriumthiosulfatlösung (cr. $\frac{1}{100}$ -norm.) = 1.7012 g im Liter.

Jodlösung (cr. $\frac{1}{100}$ -norm.) = 1.3697 g im Liter.

Die Goldchloridlösung wurde vor dem Vermischen mit dem Jodkalium nicht verdünnt.

A.

	Angew. AuCl ₃ ccm	Angew. KJ g	Ver- brauchtes Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Angewandtes Au g	Gefundenes Au g	Fehler g
1	10	0.01	0.83	0.00087	0.00088	+0.00001
2	10	0.01	0.83	0.00087	0.00088	+0.00001
3	10	0.01	0.80	0.00087	0.00085	-0.00002
4	10	0.02	0.84	0.00087	0.00089	+0.00002
5	10	0.02	0.88	0.00087	0.00093	+0.00006
6	10	0.02	0.82	0.00087	0.00087	0.00000
7	10	0.02	0.88	0.00087	0.00093	+0.00006
8	10	0.02	0.83	0.00087	0.00088	+0.00001
9	10	0.10	0.80	0.00087	0.00085	-0.00002
10	10	0.10	0.82	0.00087	0.00087	0.00000
11	10	0.01	0.83	0.00087	0.00088	+0.00001
12	9	0.01	0.73	0.00078	0.00077	-0.00001
13	8	0.01	0.65	0.00070	0.00069	-0.00001
14	7	0.01	0.58	0.00061	0.00061	0.00000
15	6	0.008	0.51	0.00052	0.00054	+0.00002
16	5	0.008	0.41	0.00043	0.00044	+0.00001
17	4	0.005	0.35	0.00035	0.00037	+0.00002
18	3	0.005	0.24	0.00026	0.00026	0.00000
19	2	0.003	0.21	0.00017	0.00022	+0.00005
20	1	0.003	0.10	0.00009	0.00011	+0.00002

B.

Goldchloridlösung = 0.0871 g pro Liter.

Natriumthiosulfatlösung (cr. $\frac{1}{1000}$ -norm.) = 0.17012 g im Liter.

Jodlösung (cr. $\frac{1}{1000}$ -norm.) = 0.13697 g im Liter.

21	10	0.01	8.39	0.000871	0.000890	+0.000019
22	9	0.01	7.45	0.000784	0.000790	+0.000006
23	8	0.01	6.30	0.000697	0.000668	-0.000029
24	7	0.008	5.50	0.000610	0.000583	-0.000027
25	6	0.008	5.12	0.000523	0.000543	+0.000020
26	5	0.005	4.23	0.000435	0.000449	+0.000014
27	4	0.005	3.38	0.000348	0.000358	+0.000010
28	3	0.003	2.55	0.000261	0.000270	+0.000009
29	2	0.003	1.71	0.000174	0.000181	+0.000007
30	1	0.003	0.90	0.000087	0.000095	+0.000008

Diese Resultate sind so regelmäfsig, wie man nur erwarten kann und die Verwendung der verdünnten Titerlösungen ist offenbar vorteilhaft.

Bei der praktischen Verwendung dieser Methode zur Bestimmung des Goldes ist das Metall das natürliche Ausgangsmaterial. Es ist nun leicht, dies letztere mit Hilfe von Chlorwasser oder Königswasser in Lösung zu bringen, doch macht es Schwierigkeiten, den Überschuss des Oxydationsmittels durch Abdampfen zu entfernen, ohne daß ein Teil des Aurichlorids reduziert wird. Wir haben nun gefunden, daß das freie Chlor aus der Lösung ohne Reduktion des Aurichlorids entfernt werden kann, wenn man zu der Goldchloridlösung einen Überschuss von Ammoniak zusetzt, dann schwach siedet und wieder mit Salzsäure ansäuert, eventuell unter Erwärmen, um den durch das Ammoniak erzeugten Niederschlag wieder in Lösung zu bringen, worauf man diese Operationen (Zusatz von NH_3 , Sieden, Ansäuern) nochmals wiederholt. Bei dem zweiten Zusatz von Ammoniak erfolgt meistens kein Niederschlag, wenigstens nicht mit den Goldmengen, die wir in Arbeit hatten, vielleicht deswegen, weil hinreichende Mengen von Ammonchlorid vorhanden sind, welche seine Bildung verhindern.

Die folgende Tabelle enthält Bestimmungen, die mit derartigen reinen Lösungen von Blattgold ausgeführt waren; das letztere wurde gravimetrisch auf seine Reinheit geprüft.

Tabelle III.

Das Goldchlorid war dargestellt durch Auflösen von 0.0104 g reinem Gold in der oben beschriebenen Weise. Die Lösung wurde auf 200 ccm verdünnt.

Natriumthiosulfatlösung (cr. $\frac{1}{1000}$ -norm.) = 0.17012 g im Liter.

Jodlösung (cr. $\frac{1}{1000}$ -norm.) = 0.13697 g im Liter.

Jodkaliumlösung = 10 g im Liter.

Die Goldlösungen wurden ohne vorherige Verdünnung mit dem Jodkalium behandelt.

	Angew. AuCl_3 ccm	Angew. KJ g	Ver- brauchtes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ccm	Angewandtes Au g	Gefundenes Au g	Fehler g
1	1	0.005	0.55	0.000052	0.000058	+0.000006
2	1	0.005	0.55	0.000052	0.000058	+0.000006
3	2	0.005	1.06	0.000104	0.000112	+0.000008
4	2	0.005	1.08	0.000104	0.000114	+0.000010
5	5	0.01	2.45	0.000260	0.000260	0.000000
6	5	0.01	2.50	0.000260	0.000265	+0.000005
7	5	0.01	2.45	0.000260	0.000260	0.000000
8	5	0.01	2.50	0.000260	0.000265	+0.000005
9	5	0.01	2.50	0.000260	0.000265	+0.000005
10	10	0.02	4.83	0.000520	0.000515	-0.000005
11	10	0.02	4.85	0.000520	0.000517	-0.000003
12	10	0.02	4.90	0.000520	0.000520	0.000000
13	10	0.02	4.80	0.000520	0.000512	-0.000008
14	10	0.02	4.84	0.000520	0.000516	-0.000004

Die beschriebene Methode, die auf der Annahme beruht, daß Natriumthiosulfat in normaler Weise durch das bei der Einwirkung von Aurichlorid auf Jodkalium freigemachte Jod oxydiert wird, bietet offenbar ein vollkommen einwandfreies Mittel zur Bestimmung geringer Mengen Goldes dar.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1899.

Die Goldbestimmung nach der beschriebenen Methode ist eine sehr einfache und schnelle, die auf der Annahme beruht, daß Natriumthiosulfat in normaler Weise durch das bei der Einwirkung von Aurichlorid auf Jodkalium freigemachte Jod oxydiert wird. Die Methode ist besonders geeignet für die Bestimmung geringer Mengen Goldes in Lösungen. Die Genauigkeit der Bestimmung ist durch die Verwendung von Natriumthiosulfat als Oxydationsmittel erhöht. Die Methode ist sehr einfach und schnell auszuführen und liefert sehr genaue Resultate. Die Bestimmung des Goldes in Lösungen ist eine sehr wichtige Aufgabe in der analytischen Chemie. Die beschriebene Methode ist eine sehr einfache und schnelle, die auf der Annahme beruht, daß Natriumthiosulfat in normaler Weise durch das bei der Einwirkung von Aurichlorid auf Jodkalium freigemachte Jod oxydiert wird. Die Methode ist besonders geeignet für die Bestimmung geringer Mengen Goldes in Lösungen. Die Genauigkeit der Bestimmung ist durch die Verwendung von Natriumthiosulfat als Oxydationsmittel erhöht. Die Methode ist sehr einfach und schnell auszuführen und liefert sehr genaue Resultate.

Die Goldbestimmung nach der beschriebenen Methode ist eine sehr einfache und schnelle, die auf der Annahme beruht, daß Natriumthiosulfat in normaler Weise durch das bei der Einwirkung von Aurichlorid auf Jodkalium freigemachte Jod oxydiert wird. Die Methode ist besonders geeignet für die Bestimmung geringer Mengen Goldes in Lösungen. Die Genauigkeit der Bestimmung ist durch die Verwendung von Natriumthiosulfat als Oxydationsmittel erhöht. Die Methode ist sehr einfach und schnell auszuführen und liefert sehr genaue Resultate.

Goldgehalt in mg	Verbrauch an Natriumthiosulfat (ccm 0,01 N)	Verbrauch an Jodkalium (ccm 0,01 N)	Verbrauch an Aurichlorid (ccm 0,01 N)	Verbrauch an Natriumthiosulfat (ccm 0,01 N)	Verbrauch an Jodkalium (ccm 0,01 N)	Verbrauch an Aurichlorid (ccm 0,01 N)
1	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
2	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
3	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
4	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
5	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
6	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
7	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007
8	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
9	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
10	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
11	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
12	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
13	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
14	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014
15	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
16	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016
17	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017
18	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
19	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019
20	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020

Die Ammoniumdoppelphosphate von Beryllium, Zink und Cadmium in analytischer Beziehung.

Von

MARTHA AUSTIN.¹

Es ist früher² nachgewiesen worden, daß die Doppelverbindung von Manganphosphat und Ammonphosphat, die aus einer reinen Mangansalzlösung durch Phosphorsalz gefällt wird, mehr Mangan enthält, als sich theoretisch nach der Formel NH_4MnPO_4 berechnet; dabei zeigte es sich dann, daß der zuerst gefällte, manganreiche Körper durch die Einwirkung von Ammoniumchlorid im richtigen Verhältnis vollkommen in das Ammoniummanganphosphat von der theoretischen Zusammensetzung verwandelt werden kann. Entsprechend dieser Reaktion zeigte auch bei dem Doppelsalz des Magnesiumphosphats³ das Ammonchlorid Neigung, das Magnesium durch den Ammonrest zu ersetzen; und zwar kann diese Substitution in dem NH_4MgPO_4 so weit fortschreiten, daß man auf die Bildung einer ammoniakreicheren und magnesiumärmeren Verbindung — etwa $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ schließen muß.

Diese Thatsachen legten den Gedanken an die Untersuchung über die Zusammensetzung einiger anderer Ammoniumdoppelphosphate mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit in der Analyse nahe. Von den Elementen der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systemes bilden Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium und Quecksilber Doppelphosphate mit Ammonphosphat; dagegen sind analoge Verbindungen bisher nicht beim Calcium, Strontium und Baryum beschrieben worden. Die Löslichkeit der Ammondoppelphosphate der ersteren Kategorie in Ammoniak scheint mit der Entfernung der

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* 18, 339.

³ Ebendasselbst 2, 45; 4, 251; 20, 121.

betreffenden Elemente vom Beryllium im System zuzunehmen, und da sich die einfachen Phosphate der Elemente der letzteren Kategorie genau so verhalten, so ist hier die lösende Wirkung verhältnismässig schwach.

Nach den in der Litteratur befindlichen Angaben bilden Calcium, Strontium und Baryum jedes ein neutrales, tribasisches Phosphat und saure Phosphate, deren grössere oder geringere Acidität sich nach den Fällungsbedingungen richtet. Bei meiner Untersuchung, in der die Salze dieser Elemente entweder durch Ammonphosphat oder durch Phosphorsalz in Gegenwart verschiedener Mengen von Ammonchlorid, von Ammoniak oder von beiden Substanzen gefällt wurden, konnten nur die bereits bekannten Phosphate erhalten werden. Ammonsalze in Gegenwart von Ammoniak schienen die Bildung des dreibasischen Salzes bei Calcium und Strontium zu befördern; Baryum bildet fast ausschliesslich das saure Baryumphosphat, sogar in Gegenwart von Ammonsalzen und von Ammoniak. Es konnten unter keinerlei Bedingungen Ammondoppelphosphate von Baryum, Strontium, Calcium dargestellt werden.

Bekanntlich bildet das Quecksilber ein Ammoniumdoppelphosphat; doch ist dieser Körper so sehr in Ammoniak, in Ammonchlorid und sogar in dem Fällungsmittel löslich, daß das Studium dieser Verbindung keinerlei Vorteile für die analytische Praxis zu versprechen schien.

Ammoniumberylliumphosphat.

Das Ammoniumberylliumphosphat ist von ROESSLER¹ als ein krystallinischer Körper beschrieben worden, der sich bildet, wenn man die ammoniakalische Lösung des durch Ammonphosphat ausgefällten Phosphats längere Zeit kocht; aber auch die besten nach dieser Methode gewonnenen Produkte zeigten nicht die theoretische Zusammensetzung NH_4BePO_4 . Verwendet man als Fällungsmittel das Natriumphosphat, so erhält man, wie ROESSLER festgestellt hat, nicht dasselbe Produkt. Um diese Angaben von ROESSLER zu ergänzen, wurde zunächst in der folgenden Weise eine Berylliumchloridlösung hergestellt: Das reine Berylliumchlorid des Handels löste man in möglichst wenig Wasser und behandelte diese Lösung zur Entfernung des Aluminiums mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure.² Nach dem Abfiltrieren und dem Verdampfen des Äthers

¹ FRESENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* 1878, 148.

² *Z. anorg. Chem.* 16, 15.

und eines Teiles der Salzsäure aus dem Filtrat wurde das Beryllium mit Ammoniak gefällt und abfiltriert, um etwa vorhandene Elemente der Magnesiumgruppe zu entfernen; das Hydroxyd wurde durch Waschen völlig von Ammonchlorid befreit. Der grössere Teil dieses Niederschlages wurde in einem geringen Salzsäureüberschuß gelöst und dann die Lösung mit dem Rest des Niederschlages gekocht. Nach dem Filtrieren verdünnte man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen und stellte ihren Gehalt fest, indem man in abgemessenen Volumen das Beryllium mit Ammoniak fällte, den Niederschlag vor der Pumpe über Asbest im Platinfiltertiegel abfiltrierte und den Rückstand nach dem Glühen zur Wägung brachte. Die Resultate, welche in der folgenden Tabelle unter A zusammengestellt sind, wurden so erhalten, daß zunächst abgemessene Volumina der reinen Berylliumchloridlösung in einer Platinschale mit Ammoniumphosphat gefällt wurden, worauf man den Niederschlag in einem geringen Überschuß von Chlorwasserstoffsäure löste, in der Hitze langsam wieder mit verdünntem Ammoniak ausfällte und sodann kochte — während die Flüssigkeit stets deutlich ammoniakalisch gehalten wurde — bis sich der flockige Niederschlag in eine feinpulverige, halbkristallinische, sich schnell absetzende Masse verwandelt hatte. Für die Vollendung dieser Umwandlung ist unter den günstigsten Bedingungen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde erforderlich.

Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag unter Saugen in einem Platinfiltertiegel abfiltriert, sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde durch Kochen mit Ammoniak auf Beryllium geprüft. Weder hier noch später konnte dies Element im Filtrat nachgewiesen werden. Als der Rückstand nach dem Glühen in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat behandelt wurde, fanden sich schwache Spuren von Chlor.

Die erhaltenen Werte sind in jedem Falle höher als die theoretischen Werte für das durch das Glühen des Ammoniumberylliumphosphats entstandene Pyrophosphat; vielleicht rührt dies daher, daß das vorhandene Ammonchlorid Neigung hat, ein ammonreicheres Salz als das normale zu bilden, wie dies beim Ammonmagnesiumphosphat der Fall war; es muß dann infolgedessen in dem geglühten Rückstand zu viel Phosphorsäure vorhanden sein. Vielleicht auch ist der Gewichtsüberschuß durch eingeschlossenes Chlorid oder Phosphat verursacht. Man darf wohl mit Recht vermuten, daß etwas Phosphorsäure inbegriffen war, besonders weil sich eine Spur

Chlorid fand. Einer dieser Körper oder beide können dem Niederschlag entweder nur mechanisch beigemischt sein oder aber sie können auch wirklich chemisch gebunden sein.

Es zeigte sich, daß beim längeren Kochen der Berylliumchloridlösung mit Phosphorsalz, welches ebenso wie Ammonphosphat einen Niederschlag verursachte — (6) Reihe *B* von Tabelle I —, dasselbe pulverige Produkt wie mit Ammonphosphat erhalten wurde. Bei der Prüfung des Rückstandes auf Natrium nach der von KREIDER und BRECKENRIDGE¹ vorgeschlagenen Methode wurde bis zu 0.0062 g Natrium — als Phosphat berechnet — gefunden. Man darf deswegen wohl vermuten, daß das Vorhandensein des Natriums entweder auf einen Einschluss von löslichem Natriumphosphat zurückzuführen ist, oder daß das Beryllium Neigung zeigt, in ein Ammoniumnatriumberylliumphosphat² oder in ein Natriumberylliumphosphat³ — welche beide bereits bekannt sind — überzugehen. Ein längeres Kochen des Niederschlages ist überflüssig und kann — wenn man nicht sehr vorsichtig ist — zu kleinen Verlusten führen; daher ist es vorteilhaft, die Dauer des Kochens — soweit es die Beschaffenheit des Niederschlages zuläßt — abzukürzen.

Die unter *C* in der Tabelle verzeichneten Werte wurden erhalten, indem man zu der heißen Chloridlösung Phosphorsalz zusetzte, 5 Minuten kochte und nach dem Abkühlen durch ein aschefreies Filter (wegen der flockigen Beschaffenheit des Niederschlages) filtrierte, worauf der Niederschlag wie üblich behandelt und im Platintiegel geglüht wurde. Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit den Werten überein, die nach andauerndem Kochen des Niederschlages erhalten waren, obgleich sie alle höher sind, als es die Theorie verlangt. Daß das Ammonchlorid hier, wie in den oben erwähnten Fällen, einen ausgesprochenen Einfluß auf die Zusammensetzung des Phosphats hat, ist nicht deutlich ersichtlich.

Aus den Resultaten, die in Tabelle I unter *D* verzeichnet sind, geht klar hervor, daß ein Überschufs des löslichen Phosphats durchaus erforderlich ist, um das Beryllium als Ammoniumdoppelphosphat zu fällen; denn in der Versuchsreihe *D* wurde, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte und die darüberstehende Flüssigkeit abdekantiert war, das gefällte Phosphat zunächst in Salzsäure gelöst

¹ *Z. anorg. Chem.* 13, 161.

² PERSOZ, *Lieb. Ann.* 65, 174; ATTERBERG, *Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris* 24, 358.

³ SCHEFFER, *Lieb. Ann.* 109, 144.

und dann wieder bei Siedetemperatur entweder durch Ammoniak allein oder in Gegenwart von Ammonchlorid gefällt; die Resultate der so ausgeführten Versuche zeigen nun, daß der gebildete Niederschlag annähernd die Zusammensetzung eines dreibasischen Phosphats hat, wenn die Fällung in Gegenwart eines nur geringen Überschusses von Phosphorsäure erfolgt, sogar dann, wenn gröfsere Mengen von Ammonchlorid vorhanden sind.

Tabelle I.

Be ₂ P ₂ O ₇ entsprechend dem BeCl ₂			Fehler	Be ₃ P ₂ O ₈ entsprechend dem BeCl ₂			Fehler	g (NH ₄) ₃ PO ₄	g NH ₄ Cl
Angew.	Gefunden			Angew.	Gefunden				
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
A.									
1	0.3578	0.3613	+0.0035	—	—	—	—	2	—
2	0.3578	0.3808	+0.0230	—	—	—	—	2	—
3	0.3578	0.3707	+0.0129	—	—	—	—	2	—
4	0.3578	0.3640	+0.0062	—	—	—	—	2	—
5	0.3578	0.3680	+0.0102	—	—	—	—	2	30
B.									
								HNaNH ₄ PO ₄ ·4H ₂ O	
6	0.3578	0.3697	+0.0119	—	—	—	—	—	—
C.									
7	0.3578	0.3618	+0.0040	—	—	—	—	1.2	—
8	0.3578	0.3680	+0.0102	—	—	—	—	1.2	—
9	0.3578	0.3729	+0.0151	—	—	—	—	1.2	10
10	0.3578	0.3631	+0.0053	—	—	—	—	1.2	60
D.									
11	—	—	—	0.2700	0.2589	-0.0111	0.5	—	—
12	—	—	—	0.2700	0.2989	+0.0289	0.5	—	10
13	—	—	—	0.2700	0.2936	+0.0236	0.5	—	5 60
14	—	—	—	0.2700	0.2507	-0.0193	0.5	—	60

Aus den beschriebenen Versuchen geht klar hervor, daß man das Ammoniumberylliumphosphat nicht in der theoretischen Zusammensetzung erhält, wenn man eine Lösung des Chlorids mit Ammonphosphat fällt. Auch ROESSLER's Resultate stimmten nach seinen eigenen Angaben nur annähernd. Ebenso folgt aus den

obigen Versuchen, daß durch Phosphorsalz ($\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$) ein Berylliumammoniumphosphat von ungefähr der gleichen Reinheit wie durch das Ammonphosphat gefällt wird; in beiden Fällen ist irgend ein Einfluß des zugesetzten Ammonchlorids auf den Ammoniumgehalt des gefällten Doppelsalzes nicht zu konstatieren.

Von besonderer Wichtigkeit für die Gewinnung des Ammoniumberylliumphosphats ist das Vorhandensein eines Überschusses von löslichem Phosphat; denn wenn die Menge dieses Fällungsmittels nur wenig mehr als die theoretisch erforderliche Menge beträgt, so bildet sich ein Niederschlag von annähernd der Zusammensetzung des dreibasischen Berylliumphosphats, sogar dann, wenn ein großer Überschuss von Ammonchlorid in Lösung ist. Sobald ein Überschuss des Fällungsmittels angewendet wird, ergeben sich zu hohe Werte, welche sehr wahrscheinlich auf einen Eingufs fremder Körper — Ammonchlorid und lösliches Phosphat — zurückzuführen sind. Die Bildung eines Berylliumphosphats, welches Ammoniak und Phosphorsäure im Überschuss enthält, oder die Bildung eines Natriumammoniumberylliumphosphats oder eines Natriumphosphats — wenn die Fällung mit Phosphorsalz vorgenommen wurde — ließen sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Ammoniumzinkphosphat.

DEBRAY,¹ BETTE² und HEINTZ³ fanden unabhängig von einander, daß sich Ammoniumzinkphosphat bildet, wenn man eine Lösung von Zinksulfat mit Ammonphosphat kocht. Dieser Körper wurde später näher von A. GUYARD (HUGO TAMM)⁴ untersucht, welcher feststellte, daß man beim Zusatz von Natriumphosphat zur Lösung eines organischen oder anorganischen Zinksalzes, welche zuerst mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des ausgefällten Zinkoxyds übersättigt und dann mit Salzsäure schwach angesäuert war, einen flockigen Niederschlag erhält, der in krystallinisches Zinkammoniumphosphat übergeht, wenn man ihn einige Sekunden lang auf eine Temperatur nahe dem Siedepunkt der Lösung erhitzt. Dieser Niederschlag läßt sich leicht abfiltrieren und kann ohne jede Schwierigkeit von seinen Verunreinigungen durch Auswaschen befreit werden. Es wurde gefunden, daß das ganze in Lösung vor-

¹ *Compt. rend.* 59, 40.

² *Lieb. Ann.* 15, 129.

³ Ebendasselbst 143, 156.

⁴ *Chemical News* 24, 148.

handene Zink als Ammonzinkphosphat ausgefällt wird, welches dann beim Erhitzen in Zinkpyrophosphat übergeht. GUYARD war der Ansicht, daß dies Verfahren, wie es soeben geschildert ist, bei sorgfältiger Ausführung und unter Vermeidung jedes Überschusses des Fällungsmittels, sowie der Gegenwart von Kali- oder Natronsalzen (wegen der Möglichkeit des Einschlusses) ausgezeichnet für die Bestimmung des Zinks geeignet wäre. Obgleich das Salz in geringem Grade löslich war, so liefs sich doch der dadurch bedingte Verlust bei sorgfältiger Behandlung fast ganz vermeiden. Waren jedoch Säuren oder bestimmte Alkalien in gröfserer Menge zugegen, so wurde die Löslichkeit des Körpers so gesteigert, daß merkliche Verluste entsanden. Eine andere Fehlerquelle war nach GUYARD's Ansicht die Möglichkeit, daß beim Erhitzen des Zinkammoniumphosphats mit dem Filter, auf dem der Niederschlag gesammelt war, etwas Zink sich verflüchtigen konnte. GARRIGUES¹ fand bei der praktischen Bestimmung des Zinks nach dem von GUYARD vorgeschlagenen Verfahren, daß man in Lösungen, die keine anderen Metalle — auch keine Alkalimetalle — aufser Zink enthalten, in denen jedoch gröfsere Mengen von Ammonchlorid vorhanden sind, durchaus zufriedenstellende Resultate — wie auch GUYARD angiebt — erhält. Nach GARRIGUES setzt man zu der warmen, entweder mit Salzsäure oder mit Ammoniak genau neutralisierten Zinksalzlösung saueres Diammoniumphosphat, und zwar von letzterem etwa das fünffache Gewicht des zu erwartenden Zinkammoniumphosphats; dann erhitzt man, bis das zuerst flockig ausfallende Doppelsalz krystallinisch geworden ist und sich absetzt; hierauf filtriert man über Asbest ab, trocknet den Niederschlag bei 100° C. und wägt; doch kann man auch ohne Nachteil glühen, da ja die Gefahr einer Reduktion im Filtertiegel mit Asbest nicht vorhanden ist. LANGMUIR² modifizierte diese Methode noch derartig, daß er jede Spur von freiem Ammoniak, die nach dem Kochen noch vorhanden sein könnte, mit Essigsäure neutralisierte.

Bei der im folgenden beschriebenen Untersuchung, durch welche festgestellt werden sollte, welche Zusammensetzung der durch ein lösliches Phosphat in einer Zinksalzlösung hervorgerufene Niederschlag hätte und welchen Einfluß ein Zusatz von Ammonchlorid auf diesen Niederschlag ausübte, wurde eine Zinklösung benutzt,

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 936.

² Ebendasselbst 21, 115.

die folgendermassen hergestellt war: Das reine Zinkchlorid des Handels wurde mit Zinkkarbonat behandelt, der Niederschlag abfiltriert und aus der Lösung das Zink durch Ammonsulfid als Sulfid gefällt. Dieses letztere kochte man mit einem geringen Überschuss von Salzsäure, bis aller Schwefelwasserstoff entfernt war, und fällte dann das Zink mit Natriumkarbonat. Nach sorgfältigem Auswaschen bis zur Entfernung aller Chloride wurde der grössere Teil des Karbonats in einem geringen Überschuss von Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit dem Rest des Karbonats behandelt, worauf der ungelöste Teil abfiltriert wurde. Der Gehalt der abfiltrierten und auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Lösung wurde so bestimmt, dass man abgemessene Volumina in einem Platintiegel zur Trockne dampfte und den Rückstand erhitzte.¹ Man führt dies Erhitzen vorteilhaft und sicher so aus, dass man den Platintiegel auf ein Dreieck in einen Tiegel stellt, so dass der Boden des inneren Tiegels einen Centimeter vom Boden des äusseren Tiegels entfernt ist. Beim wiederholten Behandeln mit einigen Tropfen Schwefelsäure und wiederholtem Erhitzen erhielt man so konstantes Gewicht. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren etwas höher als die Werte, die man erhielt, wenn man das Zink nach dem Fällen mit Natrium unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln, dem Absaugen im Filtriertiegel, Auswaschen und Glühen als Oxyd bestimmte. Im ganzen waren die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte — wenn man die Natur des Karbonatverfahrens berücksichtigt — in guter Übereinstimmung. In Tabelle II sind die Resultate, welche man beim Abdampfen von je 40 ccm Zinksulfat erhielt, mit den nach der Karbonatmethode erhaltenen Werten vergleichend zusammengestellt.

Tabelle II.

ZnSO ₄ , gefunden in 40 ccm der Lösung	Mittlerer Wert von ZnO, der dem in 40 ccm ent- haltenen ZnSO ₄ entspricht	ZnO, gefunden in 40 ccm der Lösung durch Fällen als Karbonat
g	g	g
0.5386	0.2712	0.2691
0.5385		0.2685
0.5387		0.2711
0.5387		
0.5390		

¹ ROSE-FINKENER, *Anal. Chemie* (6. Aufl.) 2, 117.

Zur Ausführung der Versuche über das Zinkammoniumphosphat wurden bestimmte Mengen der Lösung von Zinksulfat sorgfältig aus einer Bürette in eine Platinschale abgemessen, erhitzt und mit Ammonphosphat versetzt, bis die Lösung rotes Lackmuspapier bläute. Das Reaktionsgemisch wurde dann so lange erhitzt, bis der flockige Niederschlag krystallinisch wurde und sich am Boden der Schale absetzte. Die Lösung blieb eine Zeitlang stehen (die Zahlen hierfür sind unter *A* der Tabelle verzeichnet) und wurde dann über Asbest im Filtertiegel abgesaugt; den Niederschlag wusch man mit destilliertem Wasser aus, trocknete, glühte und brachte ihn zur Wägung. Das Filtrat wurde in jedem Falle mit Schwefelwasserstoff auf Zink geprüft. Die unter *B* in der Tabelle aufgeführten Werte wurden ebenso wie die unter *A* verzeichneten erhalten, nur unter Anwendung von Phosphorsalz an Stelle von Ammonphosphat. Die erhaltenen Werte sind niedriger als die nach der Theorie für Pyrophosphat berechneten, obgleich im Filtrat keine nachweisbare Zinkmenge vorhanden war. Weder Ammonphosphat noch Natriumammoniumphosphat scheint demnach unter diesen Bedingungen ein Ammoniumzinkphosphat von normaler Zusammensetzung auszufällen; auch die Dauer des Absetzens scheint ohne Einfluss zu sein.

Unter *C* sind in der Tabelle diejenigen Werte verzeichnet, die erhalten wurden durch Fällen der warmen Zinksalzlösung in Gegenwart eines großen Überschusses von Ammonchlorid mit Phosphorsalz; der Zusatz des letzteren erfolgte so lange, bis die Lösung gegen Lackmus alkalisch reagierte. Aus diesen Resultaten scheint hervorzugehen, daß die Anwesenheit von Ammonchlorid für die Umwandlung des durch Phosphorsalz ausgefällten Zinkphosphats in Ammonphosphat sehr wesentlich ist. Thatsächlich enthielten auch stets die Lösungen, die GUYARD und andere Chemiker bei der praktischen Bestimmung des Zinks verwendet haben, aus den vorhergehenden Stadien der Analyse Ammonchlorid. Das von GUYARD vorgeschlagene Mengenverhältnis des Zinks zu dem anzuwendenden Phosphat (1:5) entspricht der Menge des Fällungsmittels, die erforderlich ist, um nach der Ausfällung des Zinks die alkalische Reaktion der Lösung gegen Lackmus hervorzurufen. Um zu konstatieren, ob eine gleiche Menge des Fällungsmittels auch in Gegenwart von Ammonchlorid notwendig ist, wurde zu der Zinksulfatlösung, welche mit der hinreichenden Menge Ammonchlorid versetzt war, nur soviel Phosphorsalz hinzugefügt, daß eben die erforderliche Menge von Ammonphosphat in Lösung war, und dann wurde

die Lösung mit einigen Tropfen verdünnten Ammoniaks — sowohl vor als auch nach dem Erhitzen — alkalisch gegen Lackmus gemacht. Der Versuch 15 zeigt, daß die Fällung unter diesen Verhältnissen nicht vollständig ist. Das in der Lösung verbliebene Zink wurde als Sulfid ausgefällt und als Oxyd bestimmt, nachdem das Sulfid in Salzsäure gelöst und das Zink als Karbonat niedergeschlagen war. Bei Versuch 16 wurde das erste Filtrat mit einem Überschuß von Phosphorsalz behandelt und gekocht. Es wurde dadurch eine weitere Menge von Ammoniumzinkphosphat gefällt, die gleichfalls bestimmt wurde. Im zweiten Filtrat liefs sich dann durch Schwefelwasserstoff kein Zink mehr nachweisen.

(Tabelle III siehe Seite 217.)

Aus diesen Resultaten geht mit Deutlichkeit hervor, daß der Überschuß des löslichen Phosphats durchaus erforderlich ist, wenn das Zink vollkommen als Ammoniumzinkphosphat und nicht zum Teil als Ammoniumzinkphosphat und zum Teil als dreibasisches Zinkphosphat gefällt werden soll.

Unter *E* sind in der Tabelle die Resultate der Versuche zusammengestellt, bei denen die Fällung durch einen Überschuß des Fällungsmittels — mit oder ohne Zusatz von Ammonchlorid — vorgenommen war, wobei die Lösung nach dem von LANGMUIR vorgeschlagenen Verfahren durch Essigsäure schwach sauer gegen Lackmus gehalten wurde. Die sämtlichen Werte sind hier zu niedrig.

Die Versuchsbedingungen, unter denen man ein Ammoniumzinkphosphat von fast der theoretischen Zusammensetzung erhält, entsprechen also den bei den Versuchen 9—14 angewandten Verhältnissen:

Zu der ammonsalzhaltigen Lösung wird Phosphorsalz hinzugefügt, bis sie gegen Lackmus alkalisch reagiert; sodann erhitzt man das Reaktionsgemisch, bis sich der Niederschlag krystallinisch absetzt. Die Menge des zuzusetzenden Ammonchlorids beträgt 20 g, wenn man sofort nach dem Abkühlen filtrieren will; läßt man dagegen die Flüssigkeit einige Stunden stehen, so genügt bereits die Hälfte dieser Menge. Verwendet man gröfsere Quantitäten von Ammonchlorid, so besteht Neigung zur Bildung eines ammoniakreicheren Körpers. Die Zeit des Stehens scheint von geringerem Einfluß zu sein als die Mengen des überschüssigen Phosphorsalzes und des Ammonchlorids.

Tabelle III.

	Zn ₃ P ₂ O ₇ , entsprechend dem angew. ZnSO ₄ g	Gefunden g	Fehler g	Fehler auf Zn berechnet g	Zn ₃ P ₂ O ₇ , entsprechend dem im Filtrat vorhand. Zn g	(NH ₄) ₃ PO ₄ g	NH ₄ Cl g	Zeit des Absetzens in Stunden
HNH ₄ PO ₄ ·4H ₂ O								
A. { 1 2 3	0.6355	0.6206	-0.0149	-0.0060	Spur	3.13	—	1 1/2
	0.6355	0.6254	-0.0101	-0.0040	"	3.13	—	16
	0.6355	0.6300	-0.0055	-0.0022	"	3.13	—	16
B. { 4 5	0.6355	0.6271	-0.0084	-0.0034	Spur	4.47	0.5	1
	0.6355	0.6256	-0.0099	-0.0040	keins	4.47	0.5	20
C. { 6 7 8 9 10 11 12 13 14	0.6355	0.6285	-0.0070	-0.0028	keins	4.47	10	1/2
	0.6355	0.6304	-0.0051	-0.0020	"	4.47	10	3/4
	0.6355	0.6295	-0.0060	-0.0024	"	4.47	10	2 1/2
	0.6355	0.6335	-0.0020	-0.0008	"	4.47	10	16
	0.6355	0.6381	+0.0026	+0.0010	"	4.47	20	1/2
	0.6355	0.6379	+0.0024	+0.0009	"	4.47	20	2
	0.6355	0.6386	+0.0031	+0.0012	"	4.47	20	1/2
	0.6355	0.6393	+0.0038	+0.0014	"	4.47	20	1/2
	0.6367	0.6355	+0.0012	+0.0005	"	4.47	30	16
	0.6355	0.6172	-0.0183	-0.0072	0.0108	0.894	20	3
	0.6355	I 0.6227	-0.0098	-0.0039	keins	I 0.894	20	1/2
		II 0.0040				II 3.576		
	0.6355	0.6270	-0.0085	-0.0034	keins	4.47	—	3
	0.6355	0.6125	-0.0230	-0.0093	0.0148	4.47	—	18
	0.6355	0.6303	-0.0052	-0.0021	0.0020	4.47	10	18
D. { 15 16	0.6355	0.6172	-0.0183	-0.0072	0.0108	0.894	20	3
	0.6355	I 0.6227	-0.0098	-0.0039	keins	I 0.894	20	1/2
		II 0.0040				II 3.576		
E. { 17 18 19	0.6355	0.6270	-0.0085	-0.0034	keins	4.47	—	3
	0.6355	0.6125	-0.0230	-0.0093	0.0148	4.47	—	18
	0.6355	0.6303	-0.0052	-0.0021	0.0020	4.47	10	18

Ammoniumcadmiumphosphat.

Nach S. DREWSSEN¹ bildet sich das Cadmiumdoppelphosphat als ein Niederschlag, wenn man eine mit Ammonphosphat versetzte Lösung von Cadmiumphosphat ca. 20 Stunden stehen läßt. Eine andere Darstellungsmethode dieses Körpers scheint nicht bekannt zu sein. Für die vorliegende Untersuchung, durch die die Zusammensetzung des durch Natriumammoniumphosphat gefällten Niederschlages und der Einfluß des Ammonchlorids auf diese Fällung bestimmt werden sollte, wurde eine Cadmiumchloridlösung benützt, die folgendermaßen hergestellt war: Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Cadmiumsulfat fällte man mit Schwefelwasserstoff, filtrierte den Niederschlag, wusch ihn aus und filtrierte dann, nachdem er wieder in Salzsäure gelöst war, von den etwa vorhandenen Spuren von Kupfer und Blei ab. Die Lösung des Sulfids in Salzsäure wurde hierauf gekocht, bis alles Schwefelwasserstoffgas vertrieben war, und dann durch einen Platinfiltertiegel über Asbest abgesaugt. Das Cadmium im Filtrat wurde mit überschüssigem Ammonkarbonat gefällt und der Niederschlag chlorfrei gewaschen, sodann in Salzsäure gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen verdünnt.

Der Cadmiumgehalt der Lösung wurde nach dem Fällen des Metalls als Karbonat unter den notwendigen Vorsichtsmafsregeln als Oxyd² bestimmt.

Zur Ausführung der Versuche über das Ammoniumcadmiumphosphat wurde die Cadmiumchloridlösung von bekanntem Gehalt sorgfältig aus einer Bürette in eine Platinschale einfließen gelassen und in der Hitze mit Natriumammoniumphosphat ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$) bis zur alkalischen Reaktion gegen Lackmus versetzt. Man setzte das Erhitzen so lange fort, bis der Niederschlag krystallinisch geworden war, und liefs das Ganze bei Versuch 1 der folgenden Tabelle drei Stunden, bei Versuch 2 und 3 aber 16 Stunden vor dem Filtrieren stehen. Bei den Versuchen 4—12 incl. der Tabelle wurde die Fällung ebenso wie bei Vers. 1—3, jedoch unter Anwendung von verschiedenen Mengen von Ammonchlorid ausgeführt; die Filtration erfolgte, nachdem die Flüssigkeit die in der Tabelle angeführten Zeiten gestanden hatte. Aus den Resultaten geht hervor, dafs die völlige Abscheidung des Ammoniumcadmiumphosphats nur nach längerem Stehen erfolgt. Außerdem erhält man nur in Gegenwart

¹ *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) 3, 74.

² BROWNING, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 46, 280.

einer bestimmten Menge von Ammonchlorid einen Niederschlag von der theoretischen Zusammensetzung; zu große Quantitäten dieses Körpers lösen den Niederschlag wieder auf. Bei Versuch 14, wo nach der völligen Ausfällung noch Ammoniak zugesetzt wurde, löste sich wieder etwas von dem Doppelsalz; auch bei Versuch 15, wo die Lösung schwach mit Essigsäure angesäuert war, ging ein großer Teil des Ammoncadmiumphosphats in Lösung.

Die Mengen des im Filtrat verbleibenden Cadmiums wurden so ermittelt, daß man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelte, das Sulfid in Salpetersäure löste und das Cadmium nach dem Ausfällen mit Natriumkarbonat als Oxyd bestimmte.

Tabelle IV.

	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend dem angewandten CdCl_2 g	Gefunden g	Fehler g	Fehler auf Cd berechnet g	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend dem im Filtrat vorhandenen Cd g	$\text{HN}_3\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ g	NH_4Cl g	Zeit des Stehens der Lösung in Stunden
1	0.6972	0.6201	-0.0771	-0.0434	0.0059	4.5	—	3
2	0.6972	0.6135	-0.0837	-0.0471	keins	4.5	—	16
3	0.6972	0.6134	-0.0838	-0.0471	„	4.5	—	16
4	0.6972	0.6792	-0.0180	-0.0101	Spur	4.5	1	16
5	0.6972	0.6831	-0.0141	-0.0079	0.0113	4.5	10	2
6	0.6972	0.6976	+0.0004	+0.0002	Spur	4.5	10	16
7	0.6972	0.6969	-0.0003	-0.0002	„	4.5	10	18
8	0.6972	0.6962	-0.0010	-0.0006	„	4.5	10	16
9	0.6972	0.6891	-0.0081	-0.0045	0.0191	4.5	20	16
10	0.6972	0.6972	0.0000	0.0000	Spur	4.5	20	16
11	0.6972	0.6942	-0.0030	-0.0016	„	4.5	20	16
12	0.6972	0.6737	-0.0235	-0.0132	0.0304	4.5	30	16
13	0.6972	0.5655	-0.1317	-0.0741	0.1378	4.5	30	16
14	0.6972	0.6922	-0.0050	-0.0023	0.0088	4.5	10	16
15	0.6972	0.3209	-0.3763	-0.2117	0.2449	4.5	—	16

Man erhält also das Ammoniumcadmiumphosphat in der theoretischen Zusammensetzung, wie aus den Versuchen 6, 7 und 8 hervorgeht, wenn man die Fällung mit Phosphorsalz in Gegenwart von 10 g Ammonchlorid bei einem Gesamtvolumen von 100—150 ccm vornimmt und nach einiger Zeit filtriert. Nach dem Trocknen und Glühen hinterbleibt Pyrophosphat. Sehr große Mengen Ammonchlorid (30 g) lösen das Doppelsalz auf und scheinen zur Bildung eines zu ammonreichen Doppelphosphats zu führen. Sowohl geringe Mengen von Säure als auch von Ammoniak lösen — wie Versuche 14 und 15 zeigen — auf.

Die Resultate dieser Untersuchung in Bezug auf die Anwendbarkeit der Ammondoppelphosphate des Berylliums, Zinks und Cadmiums zu analytischen Zwecken lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Es ist nicht möglich, Beryllium durch Fällen von Berylliumsalzlösungen mit Phosphorsalz oder Ammonphosphat in Gegenwart von Ammonchlorid nach dem Glühen des Niederschlages als Pyrophosphat genau zu bestimmen.

Dagegen kann man in Gegenwart passender Mengen von Ammonchlorid (10—20 g auf 100—200 ccm Lösung) und Überschufs des löslichen Phosphats ein Ammonzinkphosphat von der theoretischen Zusammensetzung erhalten, welches beim Glühen in Pyrophosphat übergeht. Diese Methode kann demnach zur genauen Bestimmung des Zinks dienen.

Cadmium kann mit Genauigkeit als Pyrophosphat bestimmt werden, wenn man die Fällung der Cadmiumlösung mit Phosphorsalz in Gegenwart passender Mengen von Ammonchlorid (10 g auf 100 ccm) vornimmt und die Flüssigkeit einige Stunden vor dem Filtrieren stehen läßt. Auf diese Weise wird das ganze Cadmium aus der Lösung als ein schön krystallinischer Niederschlag von Ammoniumcadmiumphosphat von theoretischer Zusammensetzung abgeschieden. Die angegebenen Versuchsbedingungen müssen jedoch sorgfältig eingehalten werden; es darf weder freie Säure noch freies Ammoniak vorhanden sein und die Menge des Ammonchlorids darf nicht über die angegebene erforderliche Quantität hinausgehen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1899.

Revision des Atomgewichtes von Kobalt.

III. Mitteilung.

Die Analyse von Kobaltchlorür und Kobaltoxydul.¹

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER.²

Die beiden vorhergehenden Mitteilungen,³ in denen der erste Teil der vorliegenden Untersuchung beschrieben ist, beschränkten sich auf die Schilderung der vollständigen Analyse des Kobaltbromürs. Es waren in dieser Verbindung sowohl das Kobalt als auch das Brom und die Spur einer nicht auszuschließenden Verunreinigung mit Sorgfalt bestimmt worden, und übereinstimmend ergab sich aus allen Bestimmungen der Wert 58.99 und 59.00 als das gesuchte Atomgewicht.

Die Gefahr, daß bei einem Resultat, welches aus der Untersuchung einer einzigen Verbindung gewonnen ist, noch eine unbekannte Fehlerquelle vorhanden sei, ist nun zu bekannt, als daß sie hier noch besonders betont werden müßte; und da wir uns dieser Gefahr wohl bewußt waren, so suchten wir neues, unabhängiges Zahlenmaterial zur Stütze unserer ersten Resultate zu erlangen.

Die vorliegende Mitteilung beschreibt nun zwei Reihen von Bestimmungen, welche zur Sicherung des ersten Wertes durchaus beitragen, wenn sie auch weniger befriedigend verliefen als die Untersuchung des Kobaltbromürs; zudem sind sie geeignet, verschiedenartige Fehlerquellen nachzuweisen, welche die Untersuchungen früherer Forscher unsicher machten.

¹ Gleichzeitig veröffentlicht in *Amer. Acad. Proc.* 35, Nr. 3.

² Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

³ *Z. anorg. Chem.* 16, 362 und 21, 251; auch *Amer. Acad. Proc.* (1897) 33, 113 und (1898) 34, 351. Die drei Mitteilungen über das Atomgewicht des Kobalts wurden der „Faculty of Arts Sciences“ zur Erlangung der Würde des Dr. phil. vorgelegt.

1. Die Reduktion von Kobaltchlorür.

Als Basis für die Untersuchung, die zur Bestätigung des älteren Resultates dienen sollte, wurde zuerst Kobaltchlorür gewählt, weil es einerseits leicht darzustellen ist und weil es andererseits — ohne sich zu verflüchtigen — auf eine höhere Temperatur als Kobaltbromür erhitzt werden kann. Diese Umstände gewähren größere Sicherheit beim Trocknen und bei der Reduktion.

Der geringen Flüchtigkeit des Chlorürs und der Schwierigkeit, vollkommen reines Chlor darzustellen, entsprechend, wurden keine Versuche gemacht, das Salz durch Sublimation zu reinigen. In wässriger Lösung konnte das Kobaltchlorür nicht dargestellt werden, weil in der getrockneten und stark erhitzten Substanz unter diesen Verhältnissen sicher Oxyd vorhanden ist; es wurde deswegen das Ausgangsmaterial durch Glühen von sorgfältig gereinigtem Purpureokobaltchlorid beschafft, welches vor seiner Zersetzung getrocknet werden konnte.

Eine beträchtliche Menge dieser Verbindung wurde so dargestellt, daß Luft durch eine stark ammoniakalische Kobaltchlorürlösung hindurchgepreßt wurde, worauf man das Gemisch mit Chlorwasserstoffsäure ansäuerte. Der Niederschlag wurde dann sechsmal durch Auflösen in destilliertem Ammoniak in einer Platinschale und Ausfällen mit destillierter Salzsäure in einem Kolben von Jenenser Glas umkrystallisiert. Diese letztere Operation konnte nicht in Platingefäßen vorgenommen werden, weil sich dabei stets geringe Mengen von Chlor bildeten. Der schliesslich gewonnene Niederschlag wurde auf einem vollständig ausgewaschenen Filter gesammelt und getrocknet. Um die Ammoniakverbindung in reines Kobaltchlorür überzuführen, wurde sie in einem Luftbade auf ungefähr 200° C. erhitzt, bis sie vollkommen ohne Schmelzung zersetzt war. Da das getrocknete Salz bei einer Temperatur schmilzt, die nur wenig höher liegt als die Zersetzungstemperatur, so mußte die Erhitzung sehr vorsichtig vorgenommen werden. Auch hier konnte kein Platingefäß benutzt werden, weil sich gleichfalls Spuren von Chlor bilden; es wurde deswegen zur Aufnahme des Salzes ein Porzellantiegel verwendet. Das entsprechende Purpureobromid schmilzt so nahe bei seinem Zersetzungspunkt, daß es bei der früheren Untersuchung nicht möglich war, das Kobaltbromür nach einer ähnlichen Methode darzustellen.

Das auf die beschriebene Weise gewonnene Kobaltchlorür, welches noch große Mengen von Ammonchlorid enthielt, wurde nun

in einem Platinschiffchen in einem schnellen Strom von Stickstoff und Chlorwasserstoff erhitzt, bis kein Ammonchlorid mehr entwich. Der früher bei der Untersuchung des Bromürs benutzte Trockenapparat wurde wieder benutzt, nur mit der Abänderung, daß an Stelle von Brom und Phosphor eine starke Salzsäure angewendet wurde. Das Salzsäuregas wurde durch reinen Stickstoff verdrängt und dieser wiederum durch reine Luft; schliesslich wurde das trockene Kobaltchlorür mit Hilfe des früher benutzten Apparates in das Wägegläschen übergeführt.

Nach dem Wägen wurde das Chlorid im Wasserstoffstrom reduziert, wie es bereits bei der Analyse des Kobaltbromürs beschrieben ist.

Während der Reduktion sublimierte aus dem Schiffchen keine Spur Kobaltchlorür, doch zeigte sich in dem Rohr ein geringes Sublimat von Ammonchlorid. Zur Bestimmung der Menge dieses Körpers wurde das Rohr mit reinem Wasser ausgespült und die erhaltene Lösung mit NESSLER's Reagenz geprüft; die gefundene Quantität Ammonchlorid wurde von dem Gewicht des Kobaltchlorürs in Abzug gebracht. Diese Korrektion fiel wahrscheinlich etwas zu hoch aus, weil auch bei jeder Reduktion von Kobaltbromür sich etwas Ammonbromid zeigte, sogar dann, wenn überhaupt kein Ammoniak in dem benutzten Präparat vorhanden sein konnte; der so entstehende Fehler konnte jedoch nicht beträchtlich sein.

Eine geringe Quantität Alkalichlorid wurde in dem Kobalt-rückstand gefunden und in der üblichen Weise durch Auslaugen des Metalles und Verdampfen des Rückstandes bestimmt.

Gewicht des Kobalt- chlorids im Vakuum g	Gewicht des Kobalts im Vakuum g	Gewicht des Ver- dampfungs- rückstandes g	Gewicht des Ammon- chlorids g	Korr.Gewicht des Kobalt- chlorids g	Korr.Gewicht des Kobalts g	Atomgewicht des Kobalts g
4.16702	1.89304	0.00061	0.00158	4.16483	1.89243	59.055
2.30588	1.04771	0.00048	0.00028	2.30512	1.04723	59.036

Mittel: 59.045

In vorstehender Tabelle, die die Resultate der Versuche wiedergiebt, ist das spezifische Gewicht des Kobaltchlorürs nach JOULE und PLAYFAIR¹ zu 2.94 angenommen. Dieser Wert bedingt eine

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen (1894), S. 134.

Korrektion von $+0.000262$ g pro Gramm des angewandten Chlorids für das Gewicht im Vakuum. Für das metallische Kobalt braucht eine derartige Korrektion nicht angebracht zu werden, weil sein spezifisches Gewicht sehr nahe dem des Messings gleich ist.

Da das Alkali durch das wiederholte Umkrystallisieren des Kobaltaminsalzes nicht entfernt worden war, so ist es sehr wahrscheinlich, daß auch Spuren von Kieselsäure in dem Kobaltchlorür geblieben waren, die durch Auslaugen nicht entfernt werden konnten. Aus dieser Thatsache in Verbindung mit dem Umstande, daß die Korrektion für das Ammonchlorid zweifellos etwas zu hoch ist, scheint es sich vollständig zu erklären, daß die hier erhaltenen Resultate etwas höher sind, als die mit Kobaltbromür erzielten Werte (58.995). Auf jeden Fall folgt aus den zuletzt beschriebenen Versuchen, daß das Atomgewicht des Kobalts auf keinen Fall höher als 59.045 sein kann, denn durch keinen der möglichen Fehler wird das Resultat erniedrigt.

II. Die Reduktion von Kobaltoxyd.

Da sich bei der Darstellung des Kobaltchlorürs experimentelle Schwierigkeiten ergaben, und da keine Möglichkeit vorhanden zu sein schien, die Kieselsäure völlig auszuschliessen, ohne Platin in das Präparat hineinzubringen, so wurde nach einer besseren Methode Umschau gehalten.

In den Händen früherer Forscher, die das Atomgewicht von Nickel und Kobalt untersuchten, hatte die Reduktion des Monoxyds gute Resultate gegeben, — Resultate, die allerdings beim Kobalt weniger zufriedenstellend waren, als beim Nickel, was jedoch den Schwierigkeiten bei der Darstellung des Monoxyds des Kobalts im reinen Zustande zuzuschreiben ist.

RUSSELL,¹ der zuerst mit Kobaltoxydul arbeitete, fand, daß die höheren Oxyde des Kobalts beim Erhitzen an der Luft auf hohe Temperaturen sich zu Kobaltoxyd reduzierten, daß sich dies letztere aber beim Abkühlen wieder oxydierte. Er zeigte dies durch Erhitzen eines Tiegels mit dem schwarzen Oxyd an der Luft und plötzliches Abkühlen desselben durch Eintauchen in kaltes Wasser. Unter diesen Umständen bildete sich nämlich nur eine Haut des schwarzen Oxyds, während die unteren Partien des Tiegelinhaltes aus dem braunen Monoxyd bestanden. Um die Reoxydation zu ver-

¹ *Journ. Chem. Soc.* (1863) [2] 1, 51.

meiden, war es deswegen offenbar nur notwendig, die Berührung des Oxyds mit Sauerstoff zu verhindern. Die von RUSSELL zur Atomgewichtsbestimmung benutzte Methode bestand demnach darin, daß er das Oxyd in einem Strome von indifferentem Gase erhitzte, bis konstantes Gewicht erreicht war, worauf er dann die Verbindung mit Wasserstoff reduzierte. Er erhielt so indirekt das Verhältnis Sauerstoff zu Kobalt.

Dieses Verfahren, welches die sämtlichen späteren Forscher, die mit dem Oxyd arbeiteten, benutzten, hat offenbar zwei ernsthafte Nachteile. Erstens besteht die Schwierigkeit, Stickstoff oder Kohlendioxyd frei von jeder Spur Sauerstoff darzustellen, eine Schwierigkeit, die zwar überwunden werden kann, jedoch nur mit großer Mühe. Die zweite Gefahr, die noch weniger leicht zu vermeiden ist, besteht darin, daß geringe Quantitäten des freigemachten Sauerstoffes in dem Oxyd mechanisch festgehalten werden, so daß sie nicht schnell genug durch den Gasstrom entfernt werden können. Dieser Sauerstoff würde sich natürlich beim Abkühlen wieder mit dem Monoxyd vereinigen, so daß dessen Gewicht zu groß ausfiel.

Anstatt nun das Oxyd in einem Strome von indifferentem Gas, konnte man es auch im Vakuum erhitzen, wobei dann die beiden soeben erwähnten Übelstände nicht auftreten. Zu diesem Zwecke wurde eine glasierte Porzellanröhre von 28 mm innerem Durchmesser benutzt, wie sie bereits zum Schmelzen von Silber im Vakuum angewendet worden war.¹ Die Röhre wurde wie üblich mit dem HEMPEL'schen hohlen Messingstopfen verschlossen und in einem mit Löchern versehenen Fletcherofen durch ein großes Gebläse erhitzt, während gleichzeitig eine gewöhnliche Sprengelluftpumpe die Gase aus der Röhre entfernte.

Ein sehr reines Kobalt, welches während der früheren Untersuchung nach verschiedenen Methoden dargestellt war, wurde folgendermaßen in das Oxyd verwandelt. Aus der Lösung des Metalles in reiner Salpetersäure wurde durch Zusatz eines Überschusses von destilliertem Ammoniak das körnige, rosafarbige Kobaltohydrat ausgefällt; das Gemisch wurde sodann in einer Platinschale auf dem Dampfbade digeriert. Den Niederschlag sammelte man in einem Goochtiiegel, der an Stelle der Asbesteinlage mit einem gehärteten Papierfilter versehen war. Nach dem Trocknen und der Umwandlung des Niederschlages durch Erhitzen über einer Spirituslampe in

¹ RICHARDS und PARKER, *Amer. Acad. Proc.* (1896) 32, 63.

das schwarze Oxyd wurde dies letztere direkt für die Analysen verwendet. Das zur Herstellung des Oxyds dienende Metall war — wie vorher festgestellt war — frei von Alkalien und Kieselsäure,¹ und da in das Präparat weder durch die Salpetersäure, noch durch das Ammoniak eine dieser Verunreinigungen hineingekommen sein konnte, so besaß das Oxyd den unter diesen Umständen erreichbaren Grad von Reinheit. — Es ist bereits gezeigt worden, daß die verschiedenen Kobaltproben, die nach irgend einer der früher beschriebenen Methoden dargestellt waren, sich im wesentlichen als identisch erwiesen.²

Ein gewogenes Platinschiffchen, welches mehrere Gramm Kobaltoxyd enthielt, wurde in die Porzellanröhre hineingestellt und nach dem Auspumpen der Luft wurde die Stelle der Röhre, an der sich das Schiffchen befand, zu voller Rotglut erhitzt. Der entweichende Sauerstoff wurde immer mit der Luftpumpe entfernt und schließlich wurde der Gasdruck im Innern der Röhre bis auf einen kleinen Bruchteil eines Millimeters Quecksilber erniedrigt. Unter Aufrechterhaltung des Vakuums liefs man dann die Röhre abkühlen, und nachdem nunmehr Luft eingeströmt war, wurde das Schiffchen in das Wägegläschen gebracht und gewogen. Successives Erhitzen von je 2 Stunden reduzierte das Gewicht des Kobaltooxyds langsam um Beträge von 0.5 mg, bis schließlich das Gewicht innerhalb $\frac{1}{10}$ mg konstant blieb. Das zuerst hellbraune Kobaltoxyd nahm nach und nach während dieses Prozesses einen dunkleren Ton an.

Da dieses Oxyd bei den Temperaturen, welche eine Hartglasröhre noch aushalten kann, durch Wasserstoffgas nur sehr langsam reduziert wird, so wurde die Reduktion in einer im Ofen erhitzten Porzellanröhre vorgenommen. Hierbei sinterte das metallische Kobalt derartig zusammen, daß es nur noch $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens des Oxyds einnahm; nach Beendigung der Reduktion liefs man das Metall im Vakuum abkühlen und brachte es zum Wägen in ein Wägegläschen. Man erhielt ohne Schwierigkeit konstantes Gewicht.³

In der folgenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt, die nach dieser Methode erhalten sind. Um das Gewicht des Kobaltoxyds auf das Vakuum zu reduzieren, wurde pro Gramm dieser

¹ *Amer. Acad. Proc.* (1897) **33**, 120. *Z. anorg. Chem.* (1898) **16**, 368.

² *Amer. Acad. Proc.* (1897) **33**, 128. *Z. anorg. Chem.* (1898) **16**, 376.

³ Gesintertes Kobalt occludiert keine wesentlichen Mengen von Wasserstoff, sogar wenn es in diesem Gase erkaltet; eine spezielle Untersuchung hierüber wird bald veröffentlicht werden.

Substanz eine Korrektur von $+0.000069$ g angebracht, wobei das spezifische Gewicht des Oxyds nach JOULE und PLAYFAIR¹ zu 5.68 angenommen wurde.

Nr. der Analyse	Gewicht des Kobaltoxyds im Vakuum g	Gewicht des Kobalts im Vakuum g	Atomgewicht des Kobalts
1	7.04053	5.53779	58.962
2	6.69104	5.26312	58.974
3	7.83211	6.15963	58.927

Mittel: 58.954

Aus dem Umstande, daß diese Resultate weder untereinander noch mit dem aus der Analyse des Bromids erhaltenen Werte (58.995) übereinstimmen, ist mit Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß nicht der ganze Überschuss von Sauerstoff aus dem Oxyd entfernt war. Es ist bereits nachgewiesen worden, daß Oxyde, welche aus Nitrat hergestellt waren, ihren „inkludierten“ Sauerstoff nur bei sehr lang fortgesetztem Erhitzen abgeben, da das Gas nur nach und nach durch eine Reihe von Dissoziations- und Wiedervereinigungsprozessen sich seinen Ausweg bahnen kann.² Auch hier kann der mit den inneren Teilen des Oxyds verbundene Sauerstoff, der zu fest eingeschlossen ist, um leicht entweichen zu können, nur durch einen ähnlichen Prozeß im Laufe längerer Zeit aus dem Oxyd entweichen.

Dementsprechend wurde dann bei der nächsten Analyse das Oxyd sehr lange Zeit im höchsten erreichbaren Vakuum erhitzt. Unter diesen Umständen waren die nach zwei aufeinanderfolgenden Erhitzungsperioden auftretenden Gewichtsverluste weit beträchtlicher als vorher; sie betrugen mitunter mehr als 1 mg und stiegen bis auf 3 mg an, wobei ein entschiedenes Nachdunkeln des Oxyds stattfand. Diese Erscheinung erinnerte an einen Versuch, den Dr. CUSHMAN in seiner Arbeit über das Atomgewicht des Nickels anstellte.³ Er erhitzte einmal Nickeloxyd in einem Stickstoffstrom zur hellen Rotglut. Beim Herausnehmen des Oxyds aus der Erhitzungsröhre zeigte es sich, daß ein Teil desselben in metallisches Nickel übergegangen war, und zwar ohne Zweifel infolge einer Dissoziation des Oxyds in Metall und Sauerstoff, wobei dann der Sauerstoff durch den Stickstoffstrom fortgeführt worden war. Bekannt-

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen (1894), S. 134.

² T. W. RICHARDS, *Amer. Acad. Proc.* **33**, 399. *Am. Chem. Journ.* (1898) **20**, 701.

³ *Amer. Acad. Proc.* **33**, 424.

lich dissoziiert Kuprioxyd bereits beim Erhitzen auf nur 700—800° merklich in Kuprooxyd und Sauerstoff.¹ Thatsächlich zeigte sich denn auch beim Entfernen des Kobaltooxyds aus dem Platinschiffchen, daß sich genügend metallisches Kobalt gebildet hatte, um sich mit dem Platin legieren zu können; es zerfällt also auch das Kobaltooxyd bei ca. 800° in ziemlich beträchtlichem Grade in Kobalt und Sauerstoff. Bei unseren Bemühungen, einen überschüssigen Sauerstoffgehalt zu entfernen, waren wir also über das Ziel hinausgeschossen. Die einzige Methode also, um das Monoxyd frei von Metall zu erhalten, war demnach, die Tension des Sauerstoffes, den es bei der Temperatur, zu der es erhitzt wurde, zeigt, zu ermitteln und den Druck während des Glühens stets oberhalb dieser Grenze zu halten.

Bei den früheren Versuchen, wo eine ganz außerordentlich geringe Undichtigkeit an den Messingstopfen, die wir kannten, vielleicht eine Spur Wasserdampf eintreten liefs, kann hierdurch die Thatsache erklärt werden, daß eine Reduktion des Monoxyds nicht stattfand; denn metallisches Kobalt zersetzt Wasser bei hohen Temperaturen.

Eine kleine Menge des braunen Oxyds, welches zum Teil bei dem oben beschriebenen Versuch reduziert worden war und welches infolgedessen frei von höheren Oxyden sein mußte, wurde nunmehr in einer an einem Ende zugeschmolzenen Hartglasröhre erhitzt; die Röhre wurde bis auf $\frac{2}{10}$ mm Quecksilberdruck mittels einer Sprengelpumpe evakuiert. Nach dem Abstellen der Pumpe stieg der Gasdruck langsam von $\frac{4}{10}$ mm bei 400° auf $1\frac{5}{10}$ mm bei voller Rotglut, der höchsten Temperatur, die mit einem Bunsenbrenner erzielt werden konnte. Der Druck des Sauerstoffes bei der Dissoziation des schwarzen Oxyds beträgt bei der gleichen Temperatur ca. 630 mm. Wenn demnach der Druck unterhalb 630 mm Quecksilber liegt, so können offenbar die höheren Oxyde des Kobalts nicht existieren (ausgenommen, wenn sie inkludiert sind); andererseits kann eine Reduktion des Kobaltooxyds nicht eintreten, sobald der Sauerstoffdruck oberhalb $1\frac{5}{10}$ mm Quecksilber ist. Bei der folgenden Analyse wurde deswegen der Sauerstoff so schnell, wie er sich bildete, aus der Röhre entfernt, bis der Druck des Gases etwa noch $1\frac{5}{10}$ mm betrug. Dieser Druck wurde innerhalb der Röhre, so lange das Erhitzen dauerte, aufrecht erhalten und dann wurde so weit wie mög-

¹ *Amer. Acad. Proc.* 33, 424. *Am. Chem. Journ.* 20, 727.

lich evakuiert. Bei der folgenden Erhitzung des Platinschiffchens mit dem Oxyd mußte das Rohr notwendigerweise Luft und nicht Sauerstoff enthalten; deswegen wurde der Druck fünfmal so hoch wie vorher gehalten. Auch bei diesem Versuche wurde erst nach verschiedenen Erhitzungsperioden konstantes Gewicht erhalten, obgleich die Differenzen im Gewicht des Oxyds nur gering waren. 7.74242 g (im Vakuum) Kobaltooxyd gaben 6.09219 g Kobalt, entsprechend einem Atomgewicht von 59.068.

Offenbar hatten sich auch hier während des Erhitzens des Kobaltooxyds Spuren von Metall gebildet. Diese unerwünschte Reduktion konnte nur während des Abkühlens stattgefunden haben, denn während der übrigen Zeit war die Tension des Sauerstoffes größer als die Dissoziationsspannung des Kobaltooxyds. Es wurden deswegen Messungen vorgenommen, um auch diesen Fehler auszuschließen.

Wegen der Größe der Röhre und des Ofens kühlte der ganze Apparat nur langsam ab, ein Umstand, der für die Lebensdauer der Röhre von besonderem Vorteil war. Nimmt man an, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit der Röhre immer die gleiche blieb, so muß auch der Druck des Sauerstoffes aus dem dissoziierten Oxyd nach Verlauf einer bestimmten Zeit, vom Ende der Erhitzung ab gerechnet, stets der gleiche sein. Eine Tabelle der Dissoziationsdrucke bei verschiedenen Temperaturen wurde so hergestellt, daß die Röhre wiederholt bis zu einem Druck, der etwas tiefer als der zu vermutende Druck lag, ausgepumpt wurde, worauf man dann den Druck in der Röhre auf sein Maximum aufsteigen ließ. Diese Tabelle, welche weiterhin abgedruckt ist, stellt die Mittelwerte aus drei Beobachtungsreihen dar. Die Ablesungen waren mit der Vorrichtung von McLEOD ausgeführt worden.

Seit Beendigung des Erhitzens verflossene Zeit	Druck des bei der Dissoziation entstehen- den Sauerstoffes
Minuten	mm
15	0.80
30	0.56
45	0.28
60	0.21
75	0.11
90	0.07

Diese Werte gelten natürlich nur für den speziellen Fall, bei dem sie gewonnen sind; sie zeigen jedoch deutlich, welche bedeu-

tende Fehlerquelle entstehen mußte, wenn die Röhre gleich nach der Beendigung des Erhitzens vollständig evakuiert wurde.

Bei dem nächsten Versuche wurde genau so wie bei Analyse 4 verfahren, nur daß während des Abkühlens die in der Tabelle verzeichneten Druckwerte aufrecht erhalten wurden. Nach dem dritten Erhitzen fand kein wesentlicher Gewichtsverlust mehr statt, obgleich die Substanz der Sicherheit wegen noch verschiedene Male erhitzt wurde. 10.58678 g Kobaltoxydul (im Vakuum) gaben 8.32611 g Kobalt, entsprechend einem Atomgewicht von 58.928.

Angesichts dieses unbefriedigenden Resultates schienen weitere Abänderungen dieser Versuche überflüssig, und es war nur noch notwendig, die Substanz auf das Vorhandensein von Verunreinigungen zu prüfen. Es gab drei Möglichkeiten: entweder das Oxyd konnte Feuchtigkeit enthalten, oder es konnte in dem Hydrat so viel Nitrat enthalten sein, daß in dem Oxyd eine geringe Menge von Sauerstoff und Stickstoff includiert war, oder aber es konnte noch ein höheres Oxyd des Kobalts vorhanden sein.

Es war nun leicht nachzuweisen, daß Kobaltoxydul thatsächlich hygroskopisch ist. Als einige Gramme 24 Stunden lang einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre ausgesetzt wurden, nahm das Gewicht um 5 mg zu; in einem Exsikkator ging das Gewicht in kurzer Zeit fast vollständig auf das normale zurück. Durch passende Versuche, die hier nicht in extenso aufgeführt zu werden brauchen, wurde jedoch mit hinreichender Sicherheit nachgewiesen, daß bei keinem Teil der früheren Analyse soviel Feuchtigkeit aufgenommen werden konnte, daß ein merklicher Fehler entstand.

Um nachzuweisen, daß keine includierte Gase vorhanden waren, wurde eine Probe des genau wie bei Analyse 5 behandelten Oxyds, in einem Apparat, der die Messung der etwa sich entwickelnden Gase ermöglichte,¹ in Salzsäure aufgelöst. Es wurde kein Gas entwickelt; bei der Behandlung der Lösung mit Kaliumjodid und Stärke konnte jedoch unzweideutig das Vorhandensein von Jod nachgewiesen werden. Hieraus ging denn mit Sicherheit hervor, daß ein unzersetztes höheres Oxyd des Kobalts noch in dem Monoxyd vorhanden war; denn das letztere wirkt nicht unmittelbar auf Jodwasserstoffsäure ein. Die Gegenwart des eingeschlossenen höheren Oxyds ist zweifellos der Grund für den niedrigen Wert des Atomgewichtes des Kobalts, welches bei dem letzten Versuche gefunden wurde.

¹ *Amer. Acad. Proc.* 33, 403 und *Journ. Chem. Soc. Trans.* 71, 559.

Das Kobalt selbst, das aus dem reinen Oxyd durch Reduktion bei hoher Temperatur gewonnen war, ist an der Luft sehr beständig und occludiert nur Spuren von Wasserstoff.

Bei diesem Punkte nun waren wir gezwungen, die Arbeit über das Monoxyd des Kobalts aufzugeben; denn eine Substanz, deren Zusammensetzung bei so wenig veränderten äusseren Bedingungen in so weiten Grenzen schwankt, ist offenbar für die Zwecke einer exakten Untersuchung in keiner Weise geeignet.

Ebenso wie beim Kobaltbromür, so schien auch beim Oxyd die Darstellung eines Präparates in einem nur einigermaßen reinen Zustande unmöglich zu sein. Unglücklicherweise ist zudem noch die Bestimmung der Hauptverunreinigung — Kobaltioxyd — eine sehr schwierige Sache.

Ein Versuch, reines Kobaltioxyd zur Basis der Bestimmung zu machen, fiel gleichfalls nicht zufriedenstellend aus; es ist deswegen nicht notwendig, die näheren Angaben mitzuteilen.

Trotz aller dieser Umstände sind dennoch die Resultate dieses Teiles der Untersuchung nicht unwichtig, und zwar deswegen, weil sie ein interessantes Licht auf die früheren Analysen der Monoxyde von Nickel und Kobalt und auf den Genauigkeitsgrad der Analysen der Kobalthaloide in der vorliegenden Untersuchung werfen. Das Material, welches die niedrigsten Werte gab, enthielt höhere Oxyde, als das Monoxyd, und deswegen fielen die Resultate zu niedrig aus. Andererseits wurde das Material, welches die höchsten Werte gab, unter Versuchsbedingungen erhitzt, welche theoretisch — wie es sich denn auch thatsächlich zeigte — eine Reduktion zu Metall verursachen mußten. Der wirkliche Wert des Atomgewichtes des Kobalts muß in der Mitte zwischen diesen beiden Extremen 58.93 und 59.06 liegen; unterdessen muß, bis der sichere Nachweis vom Gegenteil erbracht ist, als wahrscheinlichster Wert für das Atomgewicht des Kobalts das Mittel 58.995, welches aus der Analyse des Kobaltbromürs gewonnen wurde, gelten.

3. Kritische Übersicht über die früheren Untersuchungen.

Mit den Erfahrungen, die wir bei der vorstehend beschriebenen, langdauernden Untersuchung gesammelt hatten, war es nun möglich, die Differenzen in den Angaben früherer Forscher über das Atomgewicht des Kobalts aufzuklären. Es folgt hier eine chronologische Liste der Untersuchungen, nebst Litteraturangaben. Das Atom-

gewicht des Sauerstoffes, auf welches die anderen Werte basiert sind, ist = 16 gesetzt.

ROTHHOFF	1826	<i>Pogg. Ann.</i> 8, 184.	59.0
SCHNEIDER	1857	Ebendasselbst 101, 387.	60.0
MARIGNAC	1858	<i>Bibl. Univ. de Genere</i> 1, 372.	58.8?
DUMAS	1860	<i>Ann. Chem. Pharm.</i> 113, 25.	59.1
RUSSELL	1863	<i>Journ. Chem. Soc.</i> 1, II, 51.	58.7
SOMMARUGA	1866	<i>Sitz.-Ber. Wien. Akad.</i> [2] 54, 50.	60.0
WINKLER	1867	<i>Zeitschr. anal. Chem.</i> 6, 18.	59.4
RUSSELL	1867	<i>Journ. Chem. Soc.</i> [2] 7, 294.	59.1
WESELSKY	1868	<i>Ber. deutsch. chem. Ges.</i> 2, 592.	59.0
LEE	1871	<i>Amer. Journ. Sc.</i> [Sill.] [3] 2, 44.	59.1
ZIMMERMANN	1886	<i>Ann. Chem.</i> 232, 324.	58.9
KRÜSS und SCHMIDT	1889	<i>Ber. deutsch. chem. Ges.</i> 22, 11.	—
WINKLER	1889	Ebendasselbst 22, 891.	—
REMMLER	1891	<i>Z. anorg. Chem.</i> 2, 221.	58.8
SCHÜTZENBERGER	1892	<i>Compt. rend.</i> 114, 1149.	60.1
WINKLER	1893	<i>Z. anorg. Chem.</i> 4, 10.	59.8
WINKLER	1894	Ebendasselbst 4, 462.	59.5
WINKLER	1895	Ebendasselbst 8, 1.	—
WINKLER	1895	Ebendasselbst 8, 291.	—
HEMPEL und THIETE	1896	Ebendasselbst 11, 73.	58.9
RICHARDS und BAXTER	1897	Ebendasselbst 16, 362.	59.0
WINKLER	1898	Ebendasselbst 17, 236.	—
RICHARDS und BAXTER	1899	Ebendasselbst 21, 251.	59.0
RICHARDS und BAXTER	1899	Die vorliegende Untersuchung.	59.0

Mit nur vier Ausnahmen wurden in den aufgezählten Untersuchungen gleichzeitig eine Atomgewichtsbestimmung des Nickels ausgeführt, und die kritischen Bemerkungen, die von RICHARDS und CUSHMAN in einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹ an diese letzteren Arbeiten angeknüpft sind, gelten im allgemeinen auch für den vorliegenden Fall. Es ist hier nur notwendig, auf die Punkte aufmerksam zu machen, in denen Differenzen vorhanden sind.

Die bevorzugte Methode zur Bestimmung der beiden Konstanten war die Reduktion der Oxyde. Es geht aus unserer vorliegenden Untersuchung nun zweifellos hervor, daß RUSSELL's Kobaltoxyd (1863) noch höhere Oxyde enthalten haben muß; ZIMMERMANN's Material (1886), welches mit größerer Sorgfalt hergestellt war, zeigte eine bessere Beschaffenheit, doch war es gleichfalls noch verunreinigt; bei SCHÜTZENBERGER's Untersuchung (1892) dagegen, muß durch die Anwendung einer hohen Temperatur eine gewisse Quantität Sauer-

¹ *Z. anorg. Chem.* (1899) 20, 369.

stoff, die mit zur Wägung hätte gebracht werden sollen, ausgetrieben worden sein. Durch Variation der Versuchsbedingungen wiesen HEMPEL und THIELE (1895) nach, daß es nicht möglich wäre, mit Kobaltoxyd konstante Resultate zu erzielen; den Grund für dies anormale Verhalten versuchten sie nicht aufzufinden. Ihre unregelmäßigen Beobachtungsergebnisse waren thatsächlich ein Beweis für die außerordentliche Sorgfalt ihres Arbeitens, während die überraschende Konstanz bei den ZIMMERMANN'schen Werten nur auf die Konstanz der unvollkommenen Versuchsbedingungen hinweist.

Die bei weitem grössere Dissoziationsspannung der höheren Oxyde des Nickels bieten mehr Garantie für die Anwendung der Oxydmethode in diesem letzteren Falle; daher sind denn auch die entsprechenden Werte beim Nickel einerseits besser in Übereinstimmung, andererseits sind sie auch korrekter als die Atomgewichtswerte für Kobalt.

Die vier Untersuchungen, die nicht parallel mit Bestimmungen über das Atomgewicht des Nickels gingen, stammen von SOMMARUGA, WESELSKY, REMMLER und HEMPEL und THIELE. Die erste derselben bedarf keiner besonderen Besprechung; denn das Resultat (60) ist zweifellos zu hoch. WESELSKY's Arbeit war der LEE'schen, die in den kritischen Bemerkungen von RICHARDS und CUSHMANN beleuchtet ist, sehr ähnlich. Da die angewandte Methode roh und unvollkommen war, so muß der erhaltene genaue Mittelwert (59.96) auf die Kompensation von Fehlern zurückgeführt werden.

Noch zwei weitere Arbeiten sind zu besprechen. Im Jahre 1891, als die Diskussion über das „Gnomium“ auf der Höhe stand, trat REMMLER in den Kampf ein. Er fraktionierte Kobaltohydrat, indem er eine große Quantität dieses Körpers mit starkem Ammoniak behandelte. Jede dieser Fraktionen wurde einer längeren Reinigung unterzogen, durch welche zwar die Schwermetalle entfernt wurden, bei der aber gleichzeitig mehr Verunreinigungen in das Präparat hineinkamen, als fortgeschafft wurden. Die schließlich resultierende Lösung von Kobaltonitrat, aus der er durch Glühen das Kobaltoxyd herstellte, enthielt Alkali und Kieselsäure aus wenigstens sechs Trockendampfoperationen in Glas- oder Porzellan-gefäßen, wobei in drei Fällen außerdem die Lösung noch ammoniakalisch war. Bei derartig hoffnungslos verunreinigtem Material kann es nicht Wunder nehmen, daß die Resultate von 24 Fraktionen innerhalb zweier Grenzen, die beinahe um 1% von einander abwichen, variierten. Da die REMMLER'sche Methode, das Oxyd in

einem indifferenten Gasstrom bis auf konstantes Gewicht zu erhitzen, dieselben Fehlerquellen aufwies, die bereits bei RUSSELL und ZIMMERMANN besprochen sind, so ist ein weiteres Eingehen hierauf überflüssig. Der Mittelwert von 24 Bestimmungen war 58.80.

HEMPEL und THIELE versuchten 1895 zuerst das Verhältnis $\text{CoO}:\text{Co}$ aus der Analyse des Monoxyds festzustellen: dieser Teil ihrer Untersuchungen ist bereits diskutiert worden.

Im übrigen versuchten sie die quantitative Synthese und Analyse des Kobaltchlorürs auszuführen. Sie konnten diesen Körper nicht vollkommen wasserfrei herstellen und konstatierten auch diese Tatsache; daher war denn auch der Teil ihrer Berechnung, der von dem Gewicht des Chlorürs abhing, nicht zufriedenstellend. Schliesslich bestimmten sie noch das Gewicht des Silberchlorids, welches sich aus dem Kobaltchlorid, in dem eine bekannte Kobaltmenge vorhanden war, ergab. Obgleich auch dieser Teil ihrer Untersuchungen nicht vollkommen einwandfrei war, so ist er doch viel besser als frühere Arbeiten ähnlicher Art (DUMAS) und ergab den sichersten Wert für das Atomgewicht des Kobalts (59.91 bis 59.94), der bis dahin erlangt worden war.

Aus der sorgfältigen Betrachtung aller hier aufgeführten Umstände ist es klar, daß alle die großen Differenzen in den älteren Untersuchungen erklärlich sind. Es existiert deswegen kein ernsthafter Grund, der gegen das durch unserere Analysen des Kobaltbromürs ermittelte Atomgewicht des Kobalts (58.995 für $\text{O}=16$) spräche. Da im Gegenteil die neueren am Chlorid (niedriger als 59.05) und Oxyd (58.93—59.06) ermittelten Werte unser Resultat bestätigen, so kann man annehmen, daß es nicht mit einem großen Fehler behaftet ist. In jedem Falle müssen die Harvardanalysen der Bromüre von Nickel und Kobalt mit einander stehen und fallen, da sie nach im wesentlichen gleichen Methoden ausgeführt sind; sie müssen deswegen auch mindestens das Verhältnis der Atomgewichte (58.706:58.995) mit annähernder Genauigkeit wiedergeben. Jede dieser Zahlen hat ganz unabhängige Unterstützung für ihren absoluten wie für ihren relativen Wert gefunden, so daß jetzt das Studium dieser Atomgewichte im hiesigen Laboratorium nicht weiter fortgesetzt werden wird.

Cambridge, Chemical Laboratory of Harvard College, 23. Juni 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1899.

Die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers.

Von

F. A. GOOCH und DE FOREST BALDWIN.¹

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung von ERDMANN und KÖTHNER² wurde die Bildung einer eigentümlichen hellbraunen, sehr voluminösen Substanz, die bei der Einwirkung von Acetylen unterhalb 250° C. auf Kuprooxyd oder sogar — wenn auch langsamer — auf Kupfer entsteht, beschrieben. Beim Überleiten von Acetylen über 1 g Kuprooxyd (dargestellt aus Kupfersulfat, Traubenzucker und Natriumhydroxyd) während 18 Stunden bildeten sich 7 g dieses Produktes, die ein Volumen von 300 ccm einnahmen. Bei höherer Temperatur erhält man eine schwarze, kohlige Masse und bei Rotglut (400—500° C) setzt sich Kohle in Form von Graphit ab. Das hellbraune, flockige Material gab mit Salzsäure Kuprochlorid; beim Destillieren mit Zinkstaub bildete sich ein Destillat, welches die Eigenschaften von Naphtenen zeigte, und bei höherer Temperatur und beim schnellen Erhitzen entstanden aromatische Verbindungen, unter denen sich Naphtalin und ein Kresol nachweisen liefs. ERDMANN und KÖTHNER sprechen diesen Körper als ein sehr kompliziertes, aber nicht explosives Acetylenkupfer an und stellen nach der Analyse für ihn die Formel $C_{44}H_{64}Cu_3$ auf. Abgesehen von ihrer ganz ungewöhnlichen Zusammensetzung ist diese Formel besonders dadurch auffallend, dafs sie zum Ausdruck bringt, dafs bei der Einwirkung von Acetylen auf Kuprooxyd ein Austritt von Kohlenstoff — nicht von Wasserstoff — stattfindet; diese Thatsache wäre auferordentlich bemerkenswert im Lichte der CAMPBELL'schen Versuche,³ nach denen sich beim Überleiten von Acetylen über mit Palladium überzogenes Kupferoxyd bei 225—230° Wasser bildet, während erst bei 315—320° Kohlensäure unter Abscheidung eines schwarzen Körpers auftritt. Bei der sorgfältigen Prüfung der von ERDMANN und KÖTHNER angegebenen Zahlen zeigte es sich jedoch, dafs die ange-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Z. anorg. Chem. 18, 49.

³ Amer. Chem. Journ. 17, 690.

gebene Formel auf einem Irrtum bei der Berechnung beruht: das Verhältnis der Anzahl der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen ist thatsächlich nach den angegebenen Daten 6.45:5.70, d. h. also, das neue Produkt enthält, wie auch zu erwarten war, im Vergleich zu Acetylen weniger Wasserstoff als dieses.

Bezüglich des Kupfergehaltes der neuen Substanz sind die analytischen Daten leider nicht eindeutig; denn die für „Kupferoxyd“ gefundenen Gewichtszahlen sind ohne weitere Reduktion in Prozente „Kupfer“ verwandelt. Wenn hier in den analytischen Daten ein Druckfehler vorliegen sollte, und die Prozente Kupfer korrekt sind, so betrüge der mittlere Prozentgehalt der Substanz an Kupfer 15.43; sind andererseits die analytischen Daten richtig und liegt der Fehler in der Berechnung, so betrüge der Kupfergehalt 12.92%. Im ersteren Falle ergibt sich beim Addieren der Analyse ein Manko von ca. 1.5% und im zweiten Falle von ca. 4%, welches den thatsächlichen Gehalt der Substanz an Sauerstoff darstellen könne. Bei dieser Sachlage muß die Existenz des Acetylenkupfers von ERDMANN und KÖTHNER zunächst in Zweifel gezogen werden.

Vor mehr als 30 Jahren wies BERTHELOT¹ nach, daß Acetylen durch Hitze polymerisiert oder z. T. in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird; diese Reaktionen finden leichter und bei niedrigeren Temperaturen statt, wenn metallisches Eisen zugegen ist; dabei bilden sich dann Kohle, Wasserstoff und außerdem Verbindungen, welche von den durch Hitze allein gebildeten verschieden sind.

MOISSAN und MOUREU² beobachteten das Glühen von Acetylen beim Überleiten desselben über fein verteiltes Eisen, Kobalt, Nickel oder Platin bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Kohle, Wasserstoff und pyrogenen Verbindungen; sie fanden die Ursache dieses Verhaltens in der Porsität der angewendeten Metalle.

Es würde indessen sehr natürlich sein, wenn die Gegenwart von Sauerstoff — frei oder gebunden — eine wichtige Rolle bei diesen Erscheinungen spielte, wie es auch bei der seltsamen, von GRUNER³ beobachteten Reaktion zwischen Kohlenoxyd und mit Wasserstoff reduziertem Eisen der Fall zu sein scheint; dieser letztere Körper kann nur mit der allergrößten Vorsicht in reinem Zustande dargestellt werden, wie MOISSAN¹ nachgewiesen hat, im allgemeinen enthält er beträchtliche Mengen von Ferrooxyd. Die Thatsache,

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] 9, 448.

² *Compt. rend.* 122, 1240.

³ *Ann. Chim. Phys.* [4] 26, 5.

dafs das „Acetylenkupfer“ von ERDMANN und KÖTHNER viel leichter bei der Einwirkung von Kuprooxyd auf Acetylen entsteht, als bei der Reaktion zwischen Acetylen und metallischem Kupfer, legt die Vermutung nahe, dafs die oxydierende Wirkung des Kuprooxyds dieser Substanz ihre eigentümliche Aktivität erteilt. Es drängt sich dabei die Frage auf, ob das Kupfer in Wirklichkeit ein wesentlicher Bestandteil der Verbindung von ERDMANN und KÖTHNER ist.

Bei unseren Versuchen über die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers (und anderer Elemente) leiteten wir das Gas (welches in der üblichen Weise durch die Einwirkung von Wasser auf Calciumkarbid hergestellt war und über Wasser aufbewahrt wurde) über das Oxyd, das sich in einem Porzellanschiffchen in einer Glasröhre von 50 cm Länge und 2 cm Durchmesser befand; die letztere wurde in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt. An seinen beiden Enden war das Glasrohr mit Gummistopfen verschlossen, von denen der eine ein kleines Röhrchen zum Eintritt des Gases und ein Thermometer für hohe Temperaturen trug, welches so eingesetzt war, dafs seine Kugel sich gerade über dem Schiffchen mit Oxyd befand; in dem zweiten Gummistopfen war ein Wasserverschluß eingesetzt. Bei den Vorversuchen wurde das Acetylen, wenn es über Wasser aufgefangen war, nicht weiter gereinigt; auch wurde es, da Wasser ein Reaktionsprodukt von Acetylen und Oxyden ist, nicht getrocknet; bei den späteren Versuchen wurde das Gas sorgfältig getrocknet und gereinigt, um analysenreine Substanz zu gewinnen.

Wir fanden, dafs sich der voluminöse Körper, der nach ERDMANN und KÖTHNER bei der Einwirkung von Acetylen auf Kuprooxyd entsteht, am besten bei 225° bildet. Bei dieser Temperatur füllt sich die Röhre bald mit einem flockigen Produkt und es bildet sich Wasser, doch trat keine merkliche Menge von Kohlendioxyd auf, wie auch CAMPBELL bei seinen Versuchen mit palladiniertem Kupferoxyd fand. Der Kupfergehalt des Produktes ist in der Probe und bei den verschiedenen Versuchen verschieden; wir fanden von 1.54—24.21% der für die Verbrennung verwendeten Substanz.

Es scheint auch, als ob die Einwirkung von Acetylen auf Kuprioxyd fast genau so verläuft, wie die Einwirkung auf Kuprooxyd, nur dafs bei dem ersteren beim Beginn der Reaktion offenbar eine Reduktion eintritt. Die Kupfermenge in diesem Reaktionsprodukt schwankte bei unseren Versuchen von 6.53—21.30%. Bei einem

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5] 21, 199.

Versuche wurde ein Produkt, welches 9.34% Kupfer enthielt, abermals der Einwirkung von Acetylen ausgesetzt, wobei sich wieder eine neue Menge der Substanz bildete, die nunmehr 3.87% Kupfer enthielt.

Bei der Einwirkung von Acetylen auf eine sorgfältig im Wasserstoffstrom reduzierte und dann an einem Ende in der äußeren Bunsenflamme oxydierte Kupferspirale bei 225° bildete sich das charakteristische Produkt nur an dem oxydierten Ende, während das nichtoxydierte Ende nur seine Farbe veränderte.

Während also metallisches Kupfer bei verhältnismäßig hoher Temperatur die Polymerisation des Acetylen verursachen kann, zeigen diese Versuche, daß die Bildung der eigentümlichen, in Rede stehenden Produkte auf eine bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen beginnende Oxydationswirkung zurückzuführen ist. So fanden wir, daß Ferrioxyd beim Erhitzen in Acetylen auf 150 bis 360° je nach den Umständen dunkel wird, erglüht und unter Entwicklung von Wärme die Abscheidung eines dunklen, kohligen Produktes veranlaßt. Die bei derartigen Reaktionen gebildeten Substanzen enthielten von 2.80—5.86% Eisen.

Silberoxyd wirkt gleichfalls auf Acetylen ein; bei einem Versuch trat bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion ein, während, schon bevor die Temperatur auf 100° gestiegen war, eine heftige Explosion stattfand, die das Schiffchen zertrümmerte und das Silber gegen die Wände der Glasröhre schleuderte.

Durch diese lokal heftige Explosion bei dem letzten Versuch war der Beweis geliefert, daß sich im ersten Stadium der Reaktion ein Acetylid bildete, welches sich später, wenn die Dissoziations-temperatur erreicht ist, zersetzt. Bei den Versuchen mit den Oxyden des Kupfers und Eisens liegt nun offenbar die Temperatur, bei welcher die Einwirkung des Acetylen beginnt, oberhalb der Temperatur, bei welcher sich die empfindlichen Acetylide dissoziieren würden, und wir haben deswegen in den beobachteten Erscheinungen keinen Beweis für die Bildung derartiger Verbindungen mit Kupfer und Eisen unter den angegebenen Versuchsbedingungen.

Unter Nr. 1 bis 3 der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse angegeben, die bei der Analyse verschiedener, durch Überleiten von Acetylen¹ über Kuprooxyd erhaltener Produkte sich ergeben. Die Temperatur bei diesen Versuchen war 225°; im Laufe

¹ Zur Reinigung wurde das Acetylen durch eine salzsaure Merkurichloridlösung geleitet; es wurde über Kali getrocknet.

einer halben Stunde war das Rohr vollkommen mit einer durch den Druck zusammengepressten Substanz angefüllt, die eine schwammige Masse von lichtbrauner Farbe an den äusseren Wänden der Röhre (1) darstellte, während sie im Schiffchen (2) dunkler war und am Boden des Schiffchens (3), wo ursprünglich das Kupferoxyd lag, eine fast schwarze Färbung zeigte.

Die unter Nr. 4 und 5 aufgeführten Analysen sind an Produkten ausgeführt, welche sich bei der Einwirkung von nicht besonders gereinigtem Acetylen auf Kuprioxyd gebildet hatten.

Nr.	Angew. Substanz	Gefunden:			Berechnet:			
		CO ₂	H ₂ O	CuO	C	H	Cu	O (Diff.)
		g	g	g	g	g	g	g
1	0.1170	0.3978	0.0673	0.0022	0.1085	0.0075	0.0018	-0.0008
2	0.2247	0.7489	0.0979	—	0.2042	0.0109	—	—
3	0.1096	0.3678	0.0488	0.0045	0.1003	0.0045	0.0036	0.0003
4	0.1360	0.4116	0.0579	0.0182	0.1123	0.0064	0.0146	0.0027
5	0.1188	0.3098	0.0461	0.0317	0.0845	0.0051	0.0253	0.0039

	1	2	3	4	5
Kohlenstoff	92.74	90.88	91.51	82.57	71.13 %
Wasserstoff	6.41	4.85	4.93	4.71	4.29 „
Kupfer	1.54	—	3.29	10.74	21.30 „
Sauerstoff	—	—	0.27	1.98	3.28 „
	100.69		100.00	100.00	100.00 %

Der in diesen Produkten vorhandene Sauerstoff ist offenbar dem Kupfergehalte proportional und seine Menge ist niemals gröfser, als sich unter der Annahme berechnen liefse, dafs etwas von dem ursprünglich vorhandenen Oxyd seinen Sauerstoff noch enthält. So weit sich aus den Analysen erkennen läfst, enthält die Substanz von der hellsten Farbe (1) sehr wenig Kupfer und keinen Sauerstoff; das dunkelste Produkt (3), welches aus dem Kuprooxyd gebildet wurde, enthält eine Sauerstoffmenge, die einem Gemisch von 2 Teilen Kupfer mit 3 Teilen Kuprooxyd entspricht; die Sauerstoffmengen von Produkt (4) und (5), welche bei der Einwirkung von Acetylen auf Kuprioxyd erhalten wurden, entsprechen annähernd einem Gemisch von Kupro- und Kuprioxyd zu gleichen Teilen.

Diese Thatsache — in Verbindung mit der grofsen Veränderlichkeit des Kupfergehaltes und dem Umstande, dafs gerade das Produkt, welches am wenigsten durch mechanisch eingeschlossenes

Metall oder Oxyd verunreinigt werden kann, auch das Minimum an Kupfer enthält — legt den Gedanken nahe, daß der vorhandene Sauerstoff höchstwahrscheinlich an Kupfer gebunden ist und daß Kupfer mechanisch als Metall oder Oxyd includiert wird, daß es aber kein wesentlicher Bestandteil der organischen Verbindung ist. Betrachtet man also das Kupfer und die Kupferoxyde nicht weiter, und berechnet die Zusammensetzung der entstandenen Produkte unter der Annahme, daß sie im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, so kommt man zu folgender Zusammenstellung:

	1	2	3	4	5
Kohlenstoff	93.54	94.93	94.88	94.60	94.31 %
Wasserstoff	6.46	5.07	5.12	5.40	5.69 „
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00 %

Diese Zahlen entsprechen Formeln von $C_{12}H_{10}$ bis $C_{16}H_{10}$, im Durchschnitt also $C_{14}H_{10}$, der Formel für Anthracen oder Paranthracen. Die analytischen Daten von ERDMANN und KÖTHNER lassen im Durchschnitt auf ein Produkt schließen, dessen Zusammensetzung am besten auf die erste der oben angegebenen Formeln paßt und weniger gut mit den übrigen übereinstimmt. Das entstehende Produkt ist zweifellos je nach Temperatur und nach Oxydationswirkung verschieden. So begann bei einem Versuch, bei dem Acetylen über Ferrioxyd geleitet wurde, die Reaktion bei 365° unter Erglühen, wie bereits von MOISSAN und MOUREU¹ beschrieben ist, und die Analyse der gebildeten Substanz ($C=91.53$, $H=1.36$, $Fe=5.85$, $O=1.26$) zeigt ein Verhältnis von Kohle zu Wasserstoff, welches viermal so groß ist, als es durchschnittlich bei den bei 225° aus den Kupferoxyden entstandenen Körpern gefunden wurde.

Als Resultat der vorstehenden Untersuchung ergibt sich also der Schluß, daß kein Beweis dafür vorhanden ist, daß das bei der Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers unter den geschilderten Versuchsbedingungen entstehende Produkt etwas anderes als ein Gemisch eines oder mehrerer Kohlenwasserstoffe mit metallischem Kupfer oder mit Kupferoxyden ist, welches in seinen dunkleren Teilen wahrscheinlich noch freien Kohlenstoff enthält.

¹ l. c.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1899.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle.

Von

RICHARD LORENZ.

Mit 4 Figuren im Text.

1. Freie Energie.

Nachdem V. CZEPINSKI, wie bereits in der ersten Mitteilung¹ hervorgehoben wurde, in meinem Laboratorium über den vorliegenden Gegenstand auf meine Veranlassung eine ausführliche Untersuchung unternommen hat, hat inzwischen O. H. WEBER denselben Gegenstand ebenfalls auf meine Veranlassung in mannigfacher Hinsicht weiter ausgearbeitet. Durch letztere Arbeit ist die Verknüpfung der elektrochemischen Erscheinungen auf pyrochemischem Gebiete mit der Thermochemie, welche von uns begonnen wurde, wiederum um ein Stück gefördert worden. CZEPINSKI konnte zwischen den Temperaturen von 400—800° an einer Reihe von geschmolzenen Salzen, deren Bildung isotherm, reversibel und elektromotorisch wirksam geleitet wurde, die Übereinstimmung der aus der Fundamentalformel von v. HELMHOLTZ

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (1)$$

sich berechnenden, elektromotorisch gemessenen Bildungswärmen mit den bekannten Daten der Thermochemie in großen Zügen zeigen.

Die von ihm untersuchten chemischen Systeme waren: ZnCl_2 , ZnBr_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 , AgCl , AgBr , AgI . Die Versuchsmethode, welche V. CZEPINSKI anwandte, war zunächst eine im Prinzip sehr

¹ Z. anorg. Chem. 19, 283.

Z. anorg. Chem. XXII.

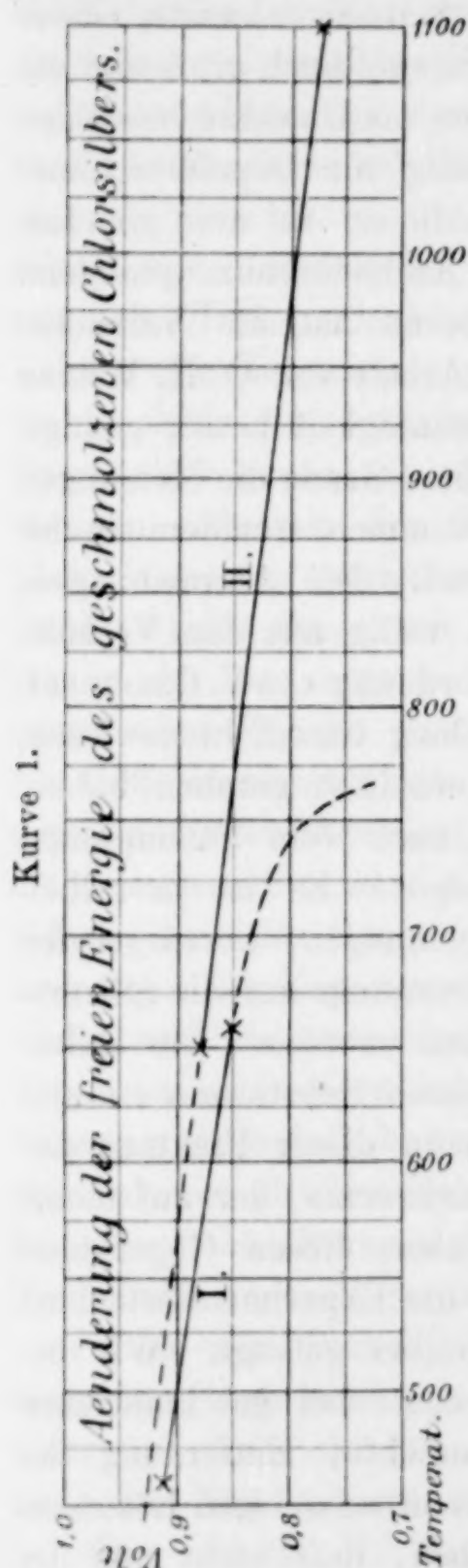
einfache. Das geschmolzene Salz befand sich in einem V-förmig gebogenen Rohre, das in passenden Umhüllungen so in einem Schmelzrohre zur Erzeugung hoher Temperaturen untergebracht war, daß eine gleichmäßige Erhitzung, und eine regelmässige genügend langsame Abkühlung der ganzen Schmelze bewirkt werden konnte. In die beiden Schenkel des V-förmigen Rohres tauchten die Elektroden ein, die eine bis in die Spitze des Rohres hinab, wo sich der geschmolzene Regulus des betreffenden Metalles bei der Elektrolyse sammelt. Die Anode bestand aus einem röhrenförmigen Kohlenstift, welcher die Zuleitung von Chlorgas durch die Elektrode gestattete. Kohlenelektroden verhalten sich bei diesen Versuchen in höherer Temperatur genau wie platinirte Platinelektroden in niederer. Sie sättigen sich mit den betreffenden Gasen und bilden reversible Elektroden von verhältnismässig beträchtlicher Kapazität. Demgemäss erhält man auch sehr gute Minima, wenn z. B. die Widerstände der so vorgerichteten elektrolytischen Tröge mit WHEATSTONE'scher Brücke, Induktorium und Telephon bestimmt werden. Als Gefäßsmaterial wurde schwerschmelzbares Glas angewendet. Die experimentellen Schwierigkeiten derartiger Untersuchungen dürfen nicht unterschätzt werden, und es ist deshalb auch ein vollkommenes Beherrschen des Gegenstandes unserer Arbeiten nur allmählich zu erwarten. Die Experimentiertechnik wird sich nicht auf einmal ausbilden und die Anwendung und sichere Handhabung komplizierterer Versuchsanordnungen kann nur schrittweise erfolgen. Herrn O. H. WEBER war die Aufgabe zugefallen, die Beobachtungen von V. CZEPINSKI einerseits im gleichen Temperaturintervall, wie dieser, aber mit verfeinerter Beobachtungsmethodik, zu wiederholen und auf ein höheres Temperaturintervall auszudehnen. Wir gingen zu diesem Zwecke vom Glas zum Porzellan als Gefäßsmaterial über und fanden insbesondere, daß beim Arbeiten mit höheren Temperaturen eine immer mehr und mehr sich steigernde Notwendigkeit einer scharfen Trennung der Elektrodenräume sich geltend macht.

Der von O. H. WEBER angewendete Apparat ist in dessen Abhandlung beschrieben. Die von ihm untersuchten chemischen Systeme sind PbCl_2 , PbBr_2 , AgCl , AgBr , CdCl_2 , CdBr_2 in dem Temperaturintervall von 500° bis 1100° .

Von Interesse ist es nun, die Resultate beider Arbeiten zu vergleichen. Schon V. CZEPINSKI fand den Temperaturkoeffizienten dieser galvanischen Kombinationen über gröfsere Temperaturintervalle konstant, doch zeigten sich bei höheren Temperaturen Abweichungen,

die durch keinen regelmässigen Verlauf der Temperaturkoeffizienten zu erklären waren. Die Kurven der elektromotorischen Kräfte bogen sich bei steigender Temperatur stark nach abwärts, diese selbst wurden sehr klein, die Koeffizienten ungewöhnlich groß und die so sich berechnenden Gesamtenergien stiegen ins Unwahrscheinliche. O. H. WEBER hat diese Abweichungen völlig als Depolarisationserscheinungen erklären können; man erhält sie in den gleichen Temperaturlagen nicht, wenn Anoden- und Kathodenraum genügend getrennt sind. Bei niedrigeren Temperaturen hat die Versuchsanordnung von V. CZEPINSKI, wie aus der Arbeit von O. H. WEBER zu entnehmen ist, den Anforderungen an Genauigkeit besser genügt. Es ist wichtig, sich zu überzeugen, in welchem Grade die Messungen der beiden bei diesen Temperaturen übereinstimmen, trotzdem sie mit so verschiedenen Apparaten ausgeführt sind. Die Abweichungen, welche hier vorhanden sind, erklären sich völlig aus den Verhältnissen der Depolarisation in der Versuchsanordnung von V. CZEPINSKI. Ich habe bereits in meiner vorigen Mitteilung darauf hingewiesen, daß wir uns im hiesigen Laboratorium veranlaßt gesehen haben, die Elektrolyse der geschmolzenen Salze auch vom Standpunkte des FARADAY'schen Gesetzes aus zu verfolgen. Es ist ja selbstverständlich, daß die Depolarisationserscheinungen, hervorgerufen durch ungenügende Trennung der Elektrodenräume auf die „Stromausbeute“, den allergrößten Einfluß ausüben müssen. Die Untersuchung des FARADAY'schen Gesetzes an diesen Substanzen ist also geradezu ein Kriterium für die Güte einer in dieser Richtung angestellten Versuchsanordnung. Herr A. HELFENSTEIN, der auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium über diesen Gegenstand arbeitet, ist inzwischen zu einer Reihe für die Experimentiertechnik mit geschmolzenen Salzen wichtiger Ergebnisse gelangt. Wir besitzen jetzt die Abhängigkeit der Stromausbeute bei geschmolzenen Salzen gerade so von Temperatur, Stromdichte, Entfernung der Elektroden und Wahl der Apparate, wie dies in wässrigen Lösungen allgemein bekannt ist. Es hat sich ergeben, daß nicht nur der diffundierende und in dem Schmelzflusse gelöste Halogenstrom, indem er an die Kathode gelangt, dort die Stromausbeute vermindert, sondern auch, daß überhaupt sämtliche elektrochemische Erscheinungen bei geschmolzenen Salzen in allerhöchstem Grade **von der Dampfspannung der Metalle** abhängen. Die Diffusionen, Löslichkeiten und mechanische Durchdringungsfähigkeit der Halogene einerseits und der Metaldämpfe andererseits

in den Schmelzflüssen rufen begreiflicherweise Verminderungen der Stromausbeuten hervor und demnach auch Verminderungen der Elektrodenpotentiale. Unsere Vermutungen, daß die Kurvenkrümmungen, welche V. CZEPINSKI bei höheren Temperaturen erhalten hat, auf diesen Erscheinungen beruhen, haben sich mithin als vollständig richtig erwiesen, und die Versuche von A. HELFENSTEIN setzen uns in die Lage, das gewonnene Zahlenmaterial für die freien Energien der bezeichneten Systeme von geschmolzenen Salzen von anderem Standpunkt aus völlig kritisch überblicken zu können.

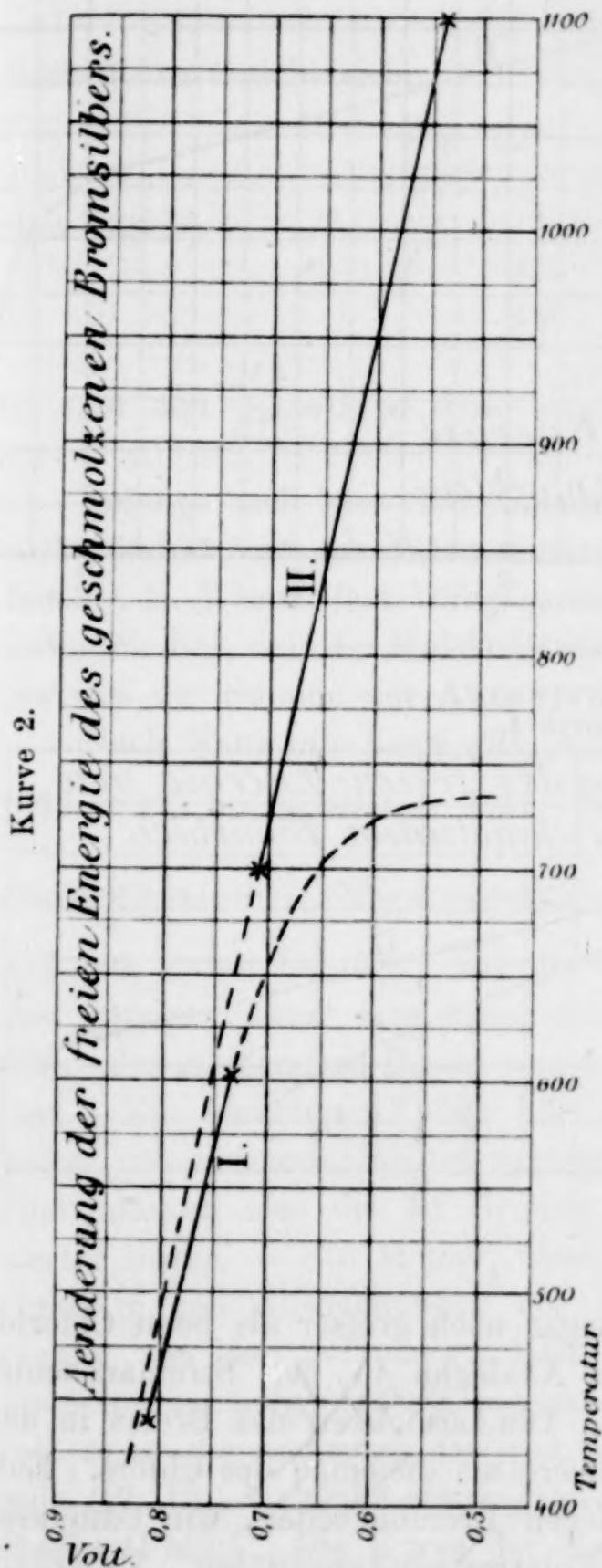


Ich teile nunmehr den Anschluß der Messungen von O. H. WEBER an diejenigen von V. CZEPINSKI mit. In der Kurventafel (1) stellt Kurve I die von V. CZEPINSKI gefundene Änderung der freien Energie für das Chlorsilber dar, und zwar ist die Kurve ausgezogen, solange die Werte des Temperaturkoeffizienten konstant waren; der gestrichelte Teil bezeichnet die oben besprochenen Abweichungen. Dieselben sind in Kurve II, derjenigen von O. H. WEBER, vermieden. Beide Kurven treffen sich in dem gemeinsamen Beobachtungsintervalle von 550 bis 565° bis auf einige Centivolt, die Kurve I hat der etwas größeren Depolarisation entsprechend einen etwas größeren Temperaturkoeffizienten, demgemäß nähert sich ihr die Kurve II, wenn man dieselbe (gestrichelter Teil)

nach vorn verlängert. Das gesamte so für das Chlorsilber bestimmte Temperaturintervall beträgt 450—1100°.

In ähnlicher Weise stimmen auch die beiden Kurven für das Bromsilber überein. In der beifolgenden Kurventafel (2) bedeutet wieder I die Kurve von V. CZEPINSKI, II diejenige von O. H. WEBER. Es gilt im übrigen das oben Gesagte.

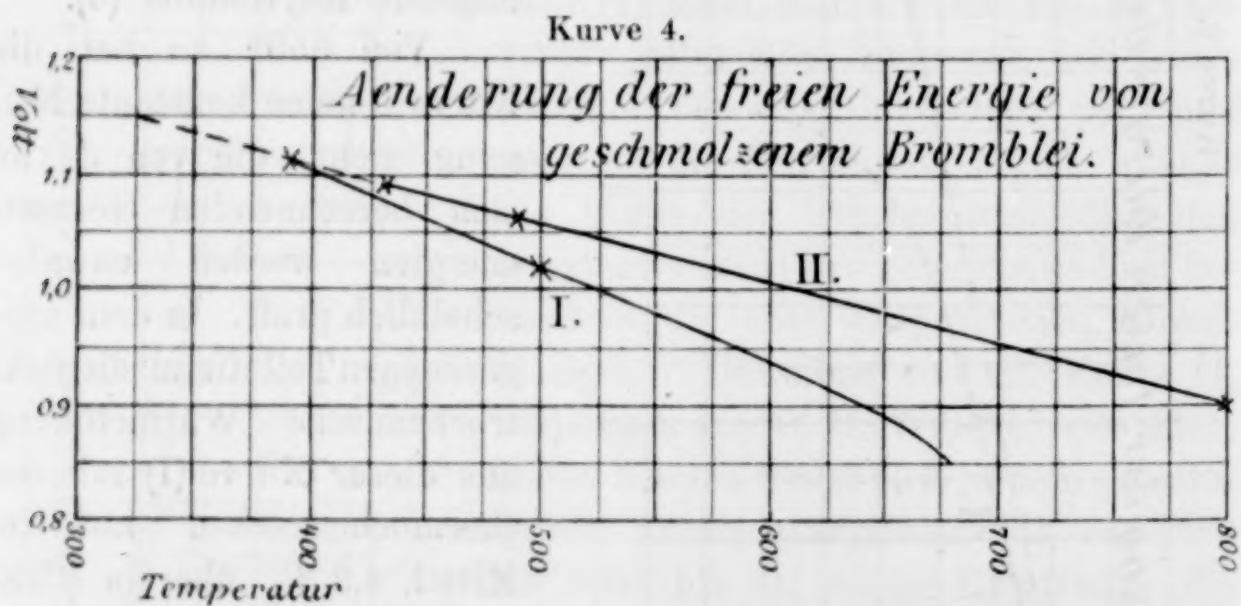
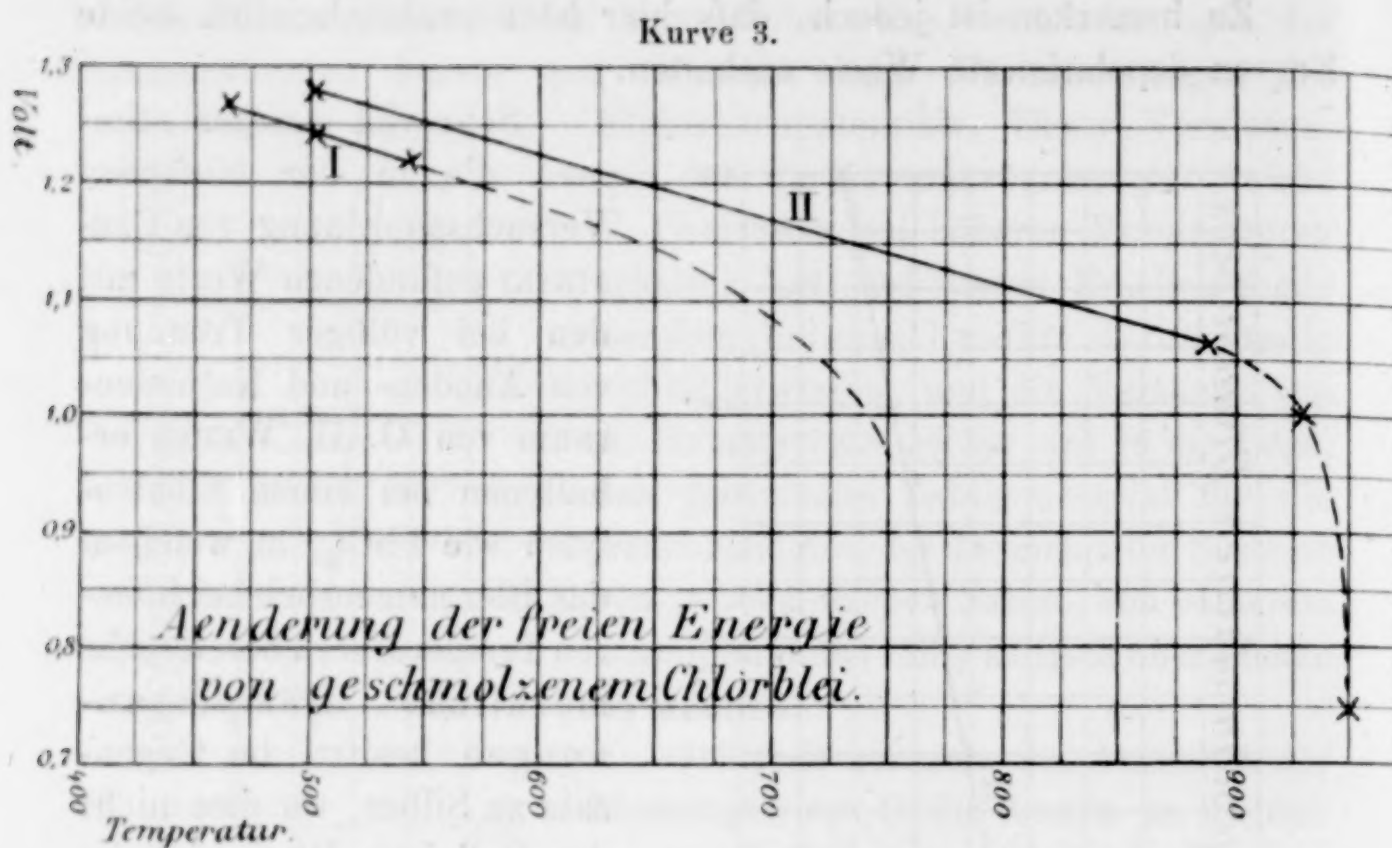
Zu bemerken ist jedoch, daß hier höchstwahrscheinlich beide Kurven depolarisierte Werte enthalten.



Sehr viel weniger stimmen die in der einfachen Versuchsanordnung von CZEPIŃSKI gefundenen Werte mit den bei völliger Trennung von Anoden- und Kathodenraum von O. H. WEBER erhaltenen bei einem Elektrolyten wie PbCl_2 , in welchem das Blei namentlich bei höheren Temperaturen bereits sehr merkliche Dampfspannungen besitzt, im Gegensatz zu Silber, wo dies nicht der Fall ist. Dies zeigt die folgende Kurventafel (3).

Von 550° an hat die Kurve I keine konstante Neigung mehr, die von da an sich berechnenden Gesamtenergien werden unwahrscheinlich groß. In dem ausgezogenen Teil stimmt die elektrochemische Wärmetönung aus dieser Kurve (I) mit der thermochemischen auf im Mittel 4.3% überein (CZEPIŃSKI), während die aus Kurve II (WEBER) berechnete Wärmetönung während des ganzen Verlaufes der Kurve eine Übereinstimmung zeigt, so daß die größten Abweichungen nur $\text{ca. } \pm 300 \text{ cal. von } 78155$ betragen.

Ähnliches gilt endlich von den beiden Kurven des Bleibromids, wie die beifolgende Tafel (4) erkennen läßt. Der depolarisierende



Einfluss im System I ist hier sogar noch grösser als beim Chlorid; dies findet sein vollkommenes Analogon in den Stromausbeuteversuchen von A. HELFENSTEIN. Die Löslichkeit des Broms in den Schmelzen ist nämlich eine grössere als diejenige des Chlors. Entsprechend diesem Umstande zeigen Brombleizellen, wie CZEPINSKI hervorhebt, ganz enorm grosse Polarisationskapazitäten. Unterhalb des Schmelzpunktes von Bromblei (ca. 500°) betragen die Abweichungen der Wärmetönungen aus beiden Kurven I und II 4%, während dieselben oberhalb dieses Temperaturpunktes (Kurve II) noch 6% betragen.

2. Gesamtenergie.

Differenziert man die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

nach T , so ergibt sich

$$\frac{dA}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(T \frac{dA}{dT} \right);$$

dies ergibt

$$-\frac{dU}{dT} = T \frac{d^2A}{dT^2}.$$

Ist nun $\frac{d^2A}{dT^2} = 0$, so wird $-\frac{dU}{dT} = 0$ und also $U = \text{konstant}$.

Solange sich der Temperaturkoeffizient mit der Temperatur nicht ändert, ist die Wärmetönung der Reaktion konstant. Dies fand O. H. WEBER fast völlig insbesondere bei PbCl_2 bestätigt. Es bedeutet dies, daß die Molekularwärme der entstandenen Verbindung jeweilen der Summe der Atomwärmen derselben gleich ist.

Nach NAUMANN-KOPP gilt ja für feste Substanzen etwas Ähnliches. Bei einem System wie z. B.

Pb	PbBr_2	Br_2
flüssig	fest	gasf.

 könnte die Gültigkeit dieser Regel gegenüber dem System

Pb	PbBr_2	Br_2
fest	fest	fest

 auf dem Zufall beruhen, daß die Verschiedenheit der spez. Wärme des flüssigen Bleis vom festen Blei gerade so groß ist wie diejenige des gasförmigen Broms vom festen und ihre Änderungen gleich sind. Ein derartiger Zufall hört aber auf, sobald, wie bei den weiter von uns untersuchten Systemen, der Elektrolyt flüssig wird. Hier müssen also die zu Grunde liegenden Beziehungen komplizierter liegen. — Ein kleiner, aber immerhin vollkommen deutlicher Gang in den Abweichungen der berechneten Werte der Wärmetönung von den gefundenen läßt demgemäß auch erkennen, daß diese von uns aufgefundene Regelmäßigkeit keine absolut scharfe ist; es ist die Änderung der spez. Wärme der reagierenden Bestandteile (Pb , Cl_2) vielmehr etwas größer als diejenige des entstandenen Stoffes (PbCl_2). Die Kurve der elektromotorischen Kräfte muß daher eine leichte Krümmung aufweisen, der Temperaturkoeffizient kann nicht absolut konstant sein. Immerhin ist es jedoch bemerkenswert, daß fast alle bisher von uns untersuchten Systeme dies hier soeben beschriebene auffällige Verhalten zeigen. Die Ände-

rungen der spez. Wärme der reagierenden Bestandteile mit der Temperatur sind immer nahezu dieselben wie diejenigen der entstandenen Stoffe. Insbesondere scheint dies eine Eigenschaft der Kombinationen

Metall	Elektrolyt	Halogen
fest oder flüssig	flüssig	gasf.

zu sein.

Auf alle Fälle zeigt sich, daß die Wärmemengen, welche durch Änderungen der spez. Wärmen der reagierenden und der entstehenden Stoffe einen Einfluß auf die Wärmetönung ausüben sollen, meist so unbedeutend sind, daß der Fehler durch deren Vernachlässigung kleiner ist, als der Fehler, den man begeht, wenn man die thermochemisch diesbezüglich mehr oder minder unvollkommen oder lückenhaft bestimmten Daten rechnerisch zu verwerten trachtet. Die Wärmetönungen kann man so bei verschiedenen Temperaturen in den untersuchten Gebieten einfach als eine Funktion der verschiedenen Entropien darstellen.

Die allgemeine thermodynamische Formel für die Änderung der Gesamtenergie lautet:

$$U_t = U_0 + S_1 + S_2 + \dots + m_1 \int_{t_0}^t c_1 dt + m_2 \int_{t_0}^t c_2 dt + \dots - S'_1 - S'_2 - \dots - m'_1 \int_{t_0}^t c'_1 dt - m'_2 \int_{t_0}^t c'_2 dt - \dots$$

In dieser Gleichung bedeuten:

m_1, m_2, m_3 die Mol.-Gewichte bzw. die Atomgewichte der reagierenden Bestandteile.

m'_1, m'_2, m'_3 die Mol.-Gewichte bzw. die Atomgewichte des Reaktionsproduktes.

c_1, c_2, c_3 die spez. Wärmen der reagierenden Bestandteile.

c'_1, c'_2, c'_3 die spez. Wärmen der Reaktionsprodukte.

S_1, S_2, S_3 die Summen der molekularen Schmelz- und Verdampfungswärmen der reagierenden Bestandteile.

S'_1, S'_2, S'_3 die Summen der molekularen Schmelz- und Verdampfungswärmen der Reaktionsprodukte.

U_t die Wärmetönung bei der Temperatur t .

U_{t_0} diejenige bei der Temperatur t_0 .

Hieraus folgt, daß U_t dann konstant ist, wenn

$$m_1 \int_{t_0}^t c_1 dt + m_2 \int_{t_0}^t c_2 dt + \dots - m'_1 \int_{t_0}^t c'_1 dt - m'_2 \int_{t_0}^t c'_2 dt - \dots$$

gleich Null oder gleich einer Konstanten ist. In jedem Falle ergibt sich durch Differenzierung dieses Ausdruckes:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots - m_1' c_1' - m_2' c_2' - \dots = 0.$$

Für eine binäre Verbindung also:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 - m c = 0,$$

d. h. die Molekularwärme des entstandenen Produktes ist der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile gleich.

Es könnte aber auch U_t nicht vollkommen, sondern nur nahezu konstant sein, und

$$m_1 \int_{t_0}^t c_1 dt + m_2 \int_{t_0}^t c_2 dt - m \int_{t_0}^t c dt = \varepsilon \cdot \varphi(t)$$

gesetzt werden. In diesem Ausdrucke bedeutet ε eine kleine Gröfse. Er besagt, dafs nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur vorhanden ist. Dann ist nach der Differenzierung

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 - m c = \varepsilon \cdot \varphi'(t)$$

und der letztere Ausdruck ist abermals sehr klein, wodurch also wiederum ein dem obigen ähnliches Gesetz zum Vorschein kommt.

Bedenkt man ferner, dafs stets die Beziehung besteht

$$m_1 + m_2 = m,$$

so ergibt sich

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = (m_1 + m_2) c$$

oder die spez. Wärme des entstandenen Produktes zu

$$c = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}.$$

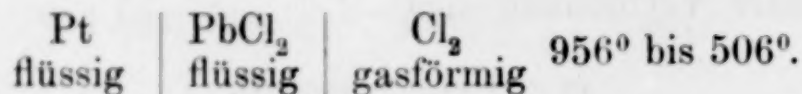
Es gilt also für die von uns untersuchten Systeme für die spez. Wärme mit sehr grofser Annäherung die sogen. thermochemische Mischungsregel.

3. Extrapolation der E.M.K. auf gewöhnliche Temperatur.

Interessant gestaltet sich die Extrapolation der E.M.K. unserer Systeme auf gewöhnliche Temperatur. Am Chlorblei möge dieselbe ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wird mit Hilfe der soeben erwähnten Rechnungsmethode, mittels welcher die Ände-

rung der Gesamtenergie (Wärmetönung) für die verschiedenen Temperaturstufen berechnet werden kann und mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten, die E.M.K. ermittelt.

Gegeben ist zunächst das System:

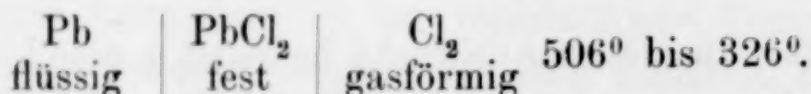


In diesem sind die eben genannten Größen beobachtet. Die Werte, die einem konstanten Temperaturkoeffizienten entsprechen, beginnen erst bei 890° , hier ist:

$$E_{890} = 1.0604 \text{ Volt.}$$

$$E_{506} = 1.2818 \text{ Volt.}$$

Das nächst niedrigere System ist

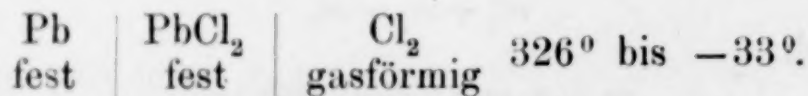


$$E_{506} = 1.2818 \text{ Volt.}$$

Der Temperaturkoeffizient wurde zu -0.0007404 gefunden, also ist

$$\begin{aligned} E_{326} &= E_{506} + 0.0007404 (506 - 326) \\ &= 1.2818 + 0.1333 = 1.4151 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Das folgende System ist



$$E_{326} = 1.4151 \text{ Volt.}$$

Der Temperaturkoeffizient dieses Systems steht mit dem vorigen in der Beziehung

$$\frac{d\varepsilon_1}{dT} - \frac{d\varepsilon_2}{dT} = \frac{S_{\text{Pb}}}{T \cdot n \cdot F}.$$

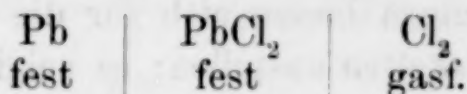
Da die Schmelzwärme von Pb nur 1161 cal. beträgt, wird der Temperaturkoeffizient so gut wie nicht geändert. Rechnerisch würde er -0.00078 betragen.

$$\begin{aligned} E_{-18^\circ} &= E_{326} + 0.00078 (326 - 18) \\ &= 1.4151 + 0.27002 = 1.6553 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Es sei nochmals hervorgehoben, daß diese Berechnungen unter der Voraussetzung angestellt sind, daß stets die Summe der Atomwärmen der Molekularwärme gleich ist. In Wirklichkeit wird dies,

wie schon erwähnt, nicht genau der Fall sein. Die zugehörigen Kurven für die freie Energie müssen dann gekrümmt sein und obige Rechnungen können nur den Wert einer Schätzung beanspruchen.

Hiernach würde das Element



bei gewöhnlicher Temperatur die E.M.K. von ca. 1.65 Volt besitzen.

Der Potentialsprung Blei gegen eine äquivalent-normale Lösung von Bleiionen beträgt

$$\text{Pb} \mid \overset{++}{\text{Pb}} = +0.17 \quad (\text{H}_2 \mid \overset{+}{\text{H}} = 0),$$

derjenige von Chlor aber:

$$\text{Cl}_2 \mid \overset{-}{\text{Cl}}_{1.0} = +1.31 \quad (\text{H}_2 \mid \overset{+}{\text{H}} = 0).$$

Die E.M.K. dieser Kette würde also 1.48 Volt betragen, wenn die Chlorbleilösung äquivalent-normal ist. Die von uns extrapolierte Kette, die für die Lösung des Bleis und Chlorids in festem Chlorblei bei gewöhnlicher Temperatur gilt, hat also eine bedeutend grössere E.M.K. als die eben berechnete Kette. Die Konzentration der Ionen muß also bedeutend kleiner sein.

Eine Verminderung der Konzentration der Bleiionen um eine Zehnerpotenz erhöht das Bleipotential um $\frac{0.058}{2}$, da das Blei zweiwertig ist; ebenso wird gleichzeitig das Chlorpotential um 0.058 erhöht, wenn die Konzentration um eine Zehnerpotenz sinkt. Mithin wird insgesamt bei Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz die E.M.K. der Kette steigen um:

$$\frac{0.058}{2} + 0.058 = \frac{3}{2} 0.058 = 0.087.$$

Da nun die Differenz der beiden Ketten:

$$1.65 - 1.48 = 0.17 \text{ Volt}$$

ist, so ergäbe sich die Konzentration der Bleichloridionen im festen Chlorblei zu ca. 10^{-2} fach äquivalent-normal, wenn dieselben Dissoziationsbedingungen wie im Wasser Geltung haben würden.

Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Zahl der Größenordnung nach gerade der Löslichkeit von Chlorblei in Wasser entspricht, das bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung liefert, die ca. $5 \cdot 10^{-2}$ fach äquivalent-normal ist. — BODLÄNDER berechnete aus dieser Löslichkeit eine Zersetzungsspannung für Chlorblei von 1.59 Volt. Der

hier extrapolierte Wert von 1.65 Volt liegt diesem sehr nahe und würde ihm noch näher kommen, wenn man die oben erwähnten Krümmungen der Kurven für die freie Energie berücksichtigen könnte.

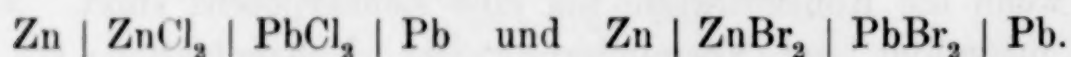
Ähnliche Berechnungen lassen sich für die übrigen Ketten, insbesondere für die Silberketten anstellen; es sei hier jedoch vorläufig nicht näher auf dieselben eingegangen.

Die hier gegebene Extrapolation bildet somit einen unmittelbaren Anschluß an die Untersuchungen von BODLÄNDER über den Zusammenhang von Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten.

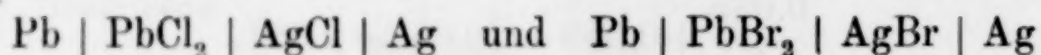
4. Ionenkonzentration.

Durch obige Extrapolation war es möglich, einen allerdings auf unwahrscheinlichen Voraussetzungen beruhenden Schluß auf die Dissoziation des festen Bleichlorids zu ziehen. Es sei nun das hervorgehoben, was über dieselbe im geschmolzenen Zustande der hier behandelten Elektrolyte zu erwähnen ist. Schlüsse auf die relative Verschiedenheit oder Gleichartigkeit der verschiedenen Elektrolyte bei derselben oder verschiedenen Temperaturen lassen sich aus den Messungen der pyrochemischen Ketten vom Typus des Daniell-elementes ziehen, welche auf meine Veranlassung sowohl von V. CZEPINSKI, als auch von O. H. WEBER unternommen wurden. Diese Werte für die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten lassen sich mit den Werten für die Differenz der einzelnen Kombination vergleichen.

V. CZEPINSKI maß in dieser Weise die Ketten



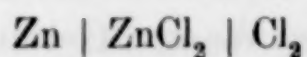
Von den von O. H. WEBER gemessenen seien für den vorliegenden Zweck



hervorgehoben.

In den folgenden Rechnungen bedeutet P mit einem Index den elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles, p mit Index den osmotischen Druck einer Ionenart in dem geschmolzenen Elektrolyten.

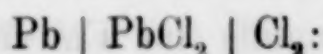
Für die Kette



gilt alsdann die Formel:

$$E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{Zn}}}{p_{\text{Zn}}} + RT \ln \frac{P_{\text{Cl}}}{p_{\text{Cl}}};$$

eine analoge Formel gilt für die Kette

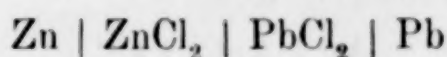


$$E_2 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Pb}}{p_{1Pb}} + RT \ln \frac{P_{Cl}}{p_{1Cl}}.$$

Die Differenz dieser beiden Ketten ist hiernach:

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 = e_1 = & \frac{RT}{2} \ln P_{Zn} - \frac{RT}{2} \ln p_{Zn} + RT \ln P_{Cl} - RT \ln p_{Cl} \\ & - \frac{RT}{2} \ln P_{Pb} + \frac{RT}{2} \ln p_{1Pb} - RT \ln P_{Cl} + RT \ln p_{1Cl}. \end{aligned}$$

Für die Kette



gilt die Formel:

$$e_2 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} - \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Pb}}{p_{1Pb}}.$$

Die Differenz dieser beiden Formeln ergibt sich zu:

$$e_1 - e_2 = \varepsilon = -RT \ln p_{Cl} + RT \ln p_{1Cl},$$

oder

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_{1Cl}}{p_{Cl}};$$

nun ist aber

$$p_{1Cl} = 2p_{Pb}$$

und

$$p_{Cl} = 2p_{Zn},$$

also:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_{Pb}}{p_{Zn}} = RT \ln \frac{C_{Pb}}{C_{Zn}}.$$

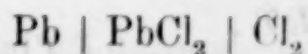
Die Zahl ε , die Differenz zwischen den berechneten elektromotorischen Kräften dieser Ketten von Danielltypus und den gefundenen ist außerordentlich klein. Setzt man dieselbe gleich Null, so folgt:

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{C_{Pb}}{C_{Zn}} &= 0 \\ C_{Pb} &= C_{Zn}. \end{aligned}$$

Die Konzentration der Ionen im Bleichlorid und im Zinkchlorid ist alsdann dieselbe, vorausgesetzt, daß die Dielektrizitätskonstante der beiden Salze die gleiche ist. Aus den Werten für ε ließe sich natürlich das Konzentrationsverhältnis von $\frac{ZnCl_2}{PbCl_2}$ berechnen, doch soll von dieser Berechnung hier abgesehen werden, solange nicht eine Revision des hier verwendeten Zahlenmaterials vorliegt.

Bei den von O. H. WEBER gemessenen Ketten vom Danielltypus ist die Anwendung der obigen Schlufsweise ebenfalls orientierend.

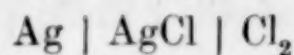
Die Kette



ist gegeben durch die Formel:

$$E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}}} + RT \ln \frac{P_{\text{Cl}}}{p_{\text{Cl}}}.$$

Die E.M.K. der analogen Kette



ist gegeben durch die Formel:

$$E_2 = RT \ln \frac{P_{\text{Ag}}}{p_{1\text{Ag}}} + RT \ln \frac{P_{\text{Cl}}}{p_{1\text{Cl}}}.$$

Die Differenz dieser beiden Ketten berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 = e_1 &= \frac{RT}{2} \ln P_{\text{Pb}} - \frac{RT}{2} \ln p_{\text{Pb}} - RT \ln p_{\text{Cl}} \\ &\quad - RT \ln P_{\text{Ag}} + RT \ln p_{1\text{Ag}} + RT \ln p_{1\text{Cl}}. \end{aligned}$$

Die Formel für die Kette



ergibt sich zu:

$$e_2 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}}} - RT \ln \frac{P_{\text{Ag}}}{p_{1\text{Ag}}}.$$

Die Differenz ergibt:

$$\begin{aligned} e_1 - e_2 = \varepsilon &= RT \ln p_{1\text{Cl}} - RT \ln p_{\text{Cl}} \\ \varepsilon &= RT \ln \frac{p_{1\text{Cl}}}{p_{\text{Cl}}}; \end{aligned}$$

es ist nun:

$$\begin{aligned} p_{1\text{Cl}} &= p_{\text{Ag}} \\ p_{\text{Cl}} &= 2p_{\text{Pb}}, \end{aligned}$$

also:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_{\text{Ag}}}{2p_{\text{Pb}}} = RT \ln \frac{C_{\text{Ag}}}{2C_{\text{Pb}}}.$$

Hier bedeuten C_{Ag} und C_{Pb} die Konzentration der Silber- resp. Bleiionen in den Elektrolyten.

Die Differenz ε ist durch die Untersuchungen von O. H. WEBER bekannt.

Nennen wir

$$\frac{C_{\text{Ag}}}{C_{\text{Pb}}} = q,$$

so ist:

$$\frac{\varepsilon}{RT} = \log \frac{1}{2} q,$$

oder:

$$q = 2.10^{\frac{\varepsilon}{0.0002 T}}$$

Da die Differenz dieser Ketten für die verschiedenen Temperaturen nahezu eine Konstante ist und 0.02 Volt beträgt, so ist so-nach das Verhältnis der Ionenkonzentration beider Elektrolyte nur eine Funktion der Temperatur.

Bei 700° beträgt es $10^{0.1} = 1.25$, mithin $q = \text{ca. } 2.5$.

Nehmen wir an, das Chlorsilber wäre das stärker dissoziierte Salz, so kann gesagt werden, daß letzteres stets etwas über zweimal so stark zerfallen ist, also das geschmolzene Bleichlorid. Ein Verhältnis, welches dem der wässerigen Lösungen in den Typen der zweiwertigen und einwertigen leicht löslichen Halogensalze entsprechen würde.

Zürich, Elektrochemisches Laborat. am eidgen. Polytechnikum, Juli 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1899.

Über fluorierte saure Jodate und über ein fluoriertes Cäsiumperjodat.

Von

R. F. WEINLAND und O. KÖPPEN.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Flußsäure auf Alkalijodate hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit O. LAUENSTEIN¹ beobachtet, daß vom Kalium sowohl die normalen als die sauren Jodate (Di- und Trijodat) in fluoriertes normales Jodat der Formel $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$ übergehen. Aus der Lösung von Cäsiumjodat in Flußsäure hatten sich dagegen zuerst fluorhaltige, jodsäurereichere Krystalle, als dem Fluorjodat, $\text{JO}_2\text{F}_2\text{Cs}$, entspricht, ausgeschieden und erst dann dieses normale fluorierte Salz.

Im folgenden sind die Ergebnisse einer Untersuchung über diese jodsäurereicheren Krystalle beschrieben. Es fand sich, daß sie ein Cäsiumdijodat vorstellen, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Fluor ersetzt sind. Ein solches Salz liefs sich auch vom Rubidium darstellen. Ein fluoriertes Trijodat konnte nicht erhalten werden.

Dieselben Autoren² hatten ferner gefunden, daß die Perjodate durch Einwirkung von Flußsäure nicht fluoriert werden. Kaliumperjodat, JO_4K , hatte sich aus einer Lösung in Flußsäure unverändert wieder ausgeschieden. Nachdem aber bei den sauren Jodaten beobachtet worden war, daß die Cäsiumsalze sich gegen Flußsäure anders als die Kaliumsalze verhalten können, wurde auch das Cäsiumperjodat, JO_4Cs , daraufhin untersucht. Es zeigte sich, daß zwar kein Sauerstoffatom darin durch Fluor ersetzbar ist, daß sich aber Fluorwasserstoff unter Aufrichtung doppelt an das Jod gebundener Sauerstoffatome daran anzulagern im stande ist.

¹ R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* (1899) **20**, 30.

² *l. c.*, S 38.

A. Über fluorierte saure Jodate.

1. Cäsiumtetrafluordijodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Cs} \cdot \text{JO}_2\text{Fl}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In Verfolgung der oben erwähnten Beobachtung, daß sich aus einer Lösung von Cäsiumjodat in Flufssäure zuerst jodsäurereichere Krystalle, als einem Derivat des Cäsiumjodats JO_3Cs entspricht, ausschieden, wurde gefunden, daß das Cäsium viel mehr als zur Bildung des normalen Difluorjodats zur Bildung eines vierfach fluorierten Dijodats geneigt ist. Man erhält dieses letztere aus Lösungen von Cäsiumdijodat, Cäsiumtrijodat, Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jodsäure, in Flufssäure von 20—60%, und immer in sehr guter Ausbeute; aber auch die ersten Krystallisationen der flufssauren Lösung von Cäsiumjodat und sogar von Cäsiumjodat + 1 Mol. Cäsiumfluorid bestehen aus diesem Salz. Aus einer Lösung von $\text{CsJO}_3 + 1 \text{ Mol. CsFl}$ in 15% Flufssäure erhält man dagegen sogleich das normale fluorierte Jodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Cs}$.

Gefunden:	Berechnet:
J = 38.5 %	38.47 %
Fl = 11.2 „	11.52 „

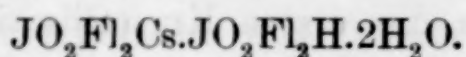
Die aus den verschiedenen Lösungen sich ausscheidenden Krystalle des Tetrafluordijodats zeigen indessen keine übereinstimmende Form und besitzen einen (zwischen 8—11%) schwankenden Wassergehalt; nur Jod, Cäsium und Fluor stehen bei allen im Verhältnis von 2:1:4. Im allgemeinen zeigen die aus verdünnter Flufssäure (von 20—30%) zu erhaltenden Salze einen höheren Wassergehalt und eine prismatische Form, die aus konzentrierter Flufssäure (von 40—60%) auskrystallisierten einen niedrigeren Wassergehalt und eine plattige Form. (Ein größerer Zusatz von Jodsäure wirkt auch auf stärkere Flufssäure, da diese die Jodsäure fluoriert, schwächend, und man erhält aus diesen Lösungen das prismatische Salz.)

Um ein Salz von konstantem Wassergehalt (2 Mol.) darzustellen, muß man entweder auf irgend eine Weise erhaltenes Tetrafluordijodat aus 40- oder (besser) 60% iger Flufssäure umkrystallisieren, oder man muß Cäsiumdijodat in Flufssäure von mindestens 40% lösen, und diese Lösung im Exsiccator über Calciumoxyd verdunsten lassen. Das auf diese Weise sich langsam ausscheidende Salz bildet teils einzelne, dicke, plattenförmige, ungleich sechsseitige Krystalle, teils aus dünnen Platten geschichtete Aggregate. Kühlt man die obige Lösung behufs rascher Krystallisation mit einer

Kältemischung ab, so erhält man das Salz mikrokristallinisch, aber von demselben Wassergehalt.

Das aus verdünnter Flußssäure auskristallisierende Salz besitzt dagegen, wie erwähnt, flach prismatische Form und einen höheren, wechselnden Wassergehalt; meist sind die so erhaltenen Krystalle auch trübe, vermutlich infolge eingeschlossener Mutterlauge, und daher würde dann auch der wechselnde Wassergehalt rühren.

Da in den einfachen Jodaten immer nur 1 Atom Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist, ist es wohl gerechtfertigt, anzunehmen, daß bei dem vierfach fluorierten Cäsiumdijodat in jedem Mol. Jodsäure je 1 Atom Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist:



Es ist bemerkenswert, daß das Cäsium und, wie fernerhin gefunden wurde, auch das Rubidium zur Bildung eines solchen Salzes befähigt sind, während beim Kalium und Ammonium nur das normale Jodat sich fluorieren läßt. Ein fluoriertes Cäsiumtrijodat scheint nicht zu existieren, denn selbst aus einer Lösung von 1 Mol. Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jodsäure in Flußssäure scheidet sich, wie oben erwähnt, das beschriebene Salz aus.

Das Salz enthält im Gegensatz zu den einfachen fluorierten Jodaten Krystallwasser. Dieses haftet indessen nur sehr lose, denn das Salz verwittert an der Luft rasch, wobei es übrigens auch Flußssäure abgibt; dabei behält es seine Gestalt bei. (Hat man daher Krystalle von Cäsiumdifluorjodat und Cäsiumtetrafluordijodat neben einander, so erkennt man die letzteren leicht daran, daß sie an der Luft schnell verwittern.)

Wasser löst das Salz langsam zu einer stark flußsauren Lösung.

Analyse.

Die Salze I und II stellen aus 60%iger Flußssäure langsam umkristallisiertes Tetrafluordijodat dar; Salz III ist ebenso erhalten worden, aber bei rascher Krystallisation (unter Abkühlung).

Die Salze IV und V waren aus Lösungen von Cäsiumdijodat in 40%iger Flußssäure direkt auskristallisiert.

Salz VI ist aus einer Lösung von Cäsiumjodat in 20%iger Flußssäure erhalten worden.

Salz VII war aus einer Lösung von Cäsiumtrijodat in 40%iger Flußssäure auskristallisiert; Salz VIII aus einer solchen von Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jodsäure.

Salz IX stellt eine erste Krystallisation aus einer Lösung von Cäsiumjodat in 40%iger Flußssäure vor; Salz X eine ebensolche aus einer Lösung von Cäsiumjodat + 1 Mol. Cäsiumfluorid in 40%iger Flußssäure.

I. 0.2624 g Substanz verbrauchten zur Sättigung der freien Säure der wässrigen Lösung 23.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge. Da Jod und Cäsium sich in dem Salze wie 2:1 verhalten, ist die Hälfte der Jodsäure noch ungebunden; zu ihrer Neutralisation sind 4.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge nötig. Zieht man diese von der Gesamtzahl, 23.6, ab, so entspricht der Rest, 18.7, der Flusssäure = 13.7 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchten 55.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.9 % J.

0.7734 g Substanz lieferten 0.2480 g Cs_2SO_4 = 23.6 % Cs.

0.4096 g „ „ beim schwachen Glühen mit Bleioxyd 0.0366 g H_2O = 8.9 % H_2O .

II. 0.4322 g Substanz verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 38.45 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 7.7 ccm der Jodsäure, der Rest, 30.75 ccm, kommt auf Rechnung der Flusssäure = 13.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 91.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.8 % J.

0.7806 g Substanz lieferten 0.2510 g Cs_2SO_4 = 23.6 % Cs.

0.4598 g „ „ 0.0404 g H_2O = 8.8 % H_2O .

III. 0.2984 g Substanz verbrauchten 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 5.2 ccm der Jodsäure, der Rest, 21.0 ccm, der Flusssäure = 13.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 62.35 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.8 % J.

0.6000 g Substanz lieferten 0.0506 g H_2O = 8.4 % H_2O .

IV. 0.7930 g Substanz verbrauchten 70.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 14.1 ccm der Jodsäure, der Rest, 56.3 ccm, der Flusssäure = 13.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 167.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.7 % J.

0.6824 g Substanz lieferten 0.2198 g Cs_2SO_4 = 23.7 % Cs.

0.4340 g „ „ 0.0386 g H_2O = 8.9 % H_2O .

V. 0.3974 g Substanz verbrauchten 35.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 7.1 ccm der Jodsäure, der Rest, 28.5 ccm, der Flusssäure = 13.7 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 84.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.7 % J.

0.5426 g Substanz lieferten 0.1726 g Cs_2SO_4 = 23.4 % Cs.

0.3534 g „ „ 0.0320 g H_2O = 9.0 % H_2O .

VI. 0.3638 g Substanz verbrauchten 29.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 6.0 ccm der Jodsäure, der Rest, 23.9 ccm, der Flusssäure = 12.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 75.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 43.7 % J.

0.2348 g Substanz lieferten 0.0238 g H_2O = 10.1 % H_2O .

Darnach verhalten sich in dem Salz J:Fl: H_2O = 1:1.9:1.6.

VII. 0.4812 g Substanz verbrauchten 42.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 8.4 ccm der Jodsäure, der Rest, 33.6 ccm, der Flufssäure = 13.3 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 101.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.5 % J.

0.3252 g Substanz lieferten 0.0318 g H_2O = 9.8 % H_2O .

Darnach verhalten sich in dem Salz J:Fl: H_2O = 1:2.0:1.5.

VIII. 0.3124 g Substanz verbrauchten 26.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 5.4 ccm der Jodsäure, der Rest, 21.4 ccm, der Flufssäure = 13.0 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 68.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.3 % J.

0.1640 g Substanz lieferten 0.0168 g H_2O = 10.2 % H_2O .

Darnach verhalten sich in dem Salz J:Fl: H_2O = 1:1.96:1.6.

IX. 0.3388 g Substanz verbrauchten 29.35 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 5.9 ccm der Jodsäure, der Rest, 23.45 ccm, der Flufssäure = 13.2 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 72.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 45.0 % J.

Darnach verhält sich in dem Salz J:Fl = 1:1.96.

X. 0.3064 g Substanz verbrauchten 21.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 4.3 ccm der Jodsäure, der Rest, 17.4 ccm, der Flufssäure = 13.4 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 66.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 45.9 % J.

Darnach verhält sich in dem Salz J:Fl = 1:1.95.

Berechnet		Gefunden:				
für $JO_2Fl_2Cs.JO_2Fl_2H.2H_2O$:		I.	II.	III.	IV.	V.
J	= 45.02 %	44.9	44.8	44.8	44.7	44.7 %
Fl	= 13.48 „	13.7	13.5	13.5	13.5	13.7 „
O	= 9.93 „	8.9 ¹	9.3 ¹	—	9.2 ¹	9.2 ¹ „
Cs	= 23.58 „	23.6	23.6	—	23.7	23.4 „
H_2O	= 7.99 „	8.9	8.8	8.4	8.9	9.0 „
	100.00 %	100.0	100.0	—	100.0	100.0 %

2. Rubidiumtetrafluordijodat, $JO_2Fl_2Rb.JO_2Fl_2H.2H_2O$.

Auch das Rubidium ist zur Bildung eines vierfach fluorierten Dijodats befähigt. Dieses erhält man aber nur aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Rubidiumfluorid wenigstens 2 Mol. Jodsäure enthalten, und außerdem nur bei Anwendung von mindestens 40 % iger Flufssäure. Aus schwächerer Flufssäure oder jodsäureärmeren Lösungen

¹ Differenz.

scheidet sich das einfache Rubidiumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{F}_2\text{Rb}$, aus. Ebenso läßt es sich nur aus Flußsäure der angegebenen Konzentration umkrystallisieren; aus schwächerer Säure erhält man das Rubidiumdifluorjodat.

Es entspricht dies der Stellung des Rubidiums zwischen Kalium und Cäsium. Das letztere bildet das vierfach fluoriierte Dijodat leicht und unter den verschiedensten Umständen; das Rubidium bildet es nur unter bestimmten Bedingungen; das Kalium ist nicht mehr im stande dazu. Auch Natrium und Ammonium liefern selbst bei großem Überschufs an Jodsäure kein fluoriertes saures Jodat.

Das Rubidiumtetrafluordijodat bildet wie das entsprechende Cäsiumsalz plattige Krystalle und gleicht jenem auch im übrigen durchaus.

Analyse.

Salz I wurde aus einer Lösung von Rubidiumdijodat in 40%iger, Salz II aus einer solchen von Rubidiumdijodat in 60%iger, Salz III aus einer solchen von Rubidiumtrijodat in 40%iger, Salz IV aus einer solchen von Rubidiumtrijodat in 60%iger Flußsäure erhalten.

I. 0.4816 g Substanz verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 45.65 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 9.13 ccm der Jodsäure, der Rest, 36.52 ccm, kommt auf Rechnung der Flußsäure = 14.4 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 111.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.1 % J.

1.6270 g Substanz lieferten 0.4180 g Rb_2SO_4 = 16.4 % Rb.

0.4870 g „ „ 0.0464 g H_2O = 9.5 % H_2O .

II. 0.3324 g Substanz verbrauchten 31.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 6.3 ccm der Jodsäure, der Rest, 25.4 ccm, der Flußsäure = 14.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 77.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.4 % J.

III. 0.3906 g Substanz verbrauchten 36.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 7.36 ccm der Jodsäure, der Rest, 29.44 ccm, der Flußsäure = 14.3 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 90.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.2 % J.

0.6676 g Substanz lieferten 0.1734 g Rb_2SO_4 = 16.6 % Rb.

0.6072 g „ „ 0.0576 g H_2O = 9.4 % H_2O .

IV. 0.5170 g Substanz verbrauchten 49.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 9.8 ccm der Jodsäure, der Rest, 39.3 ccm, der Flußsäure = 14.5 % Fl.

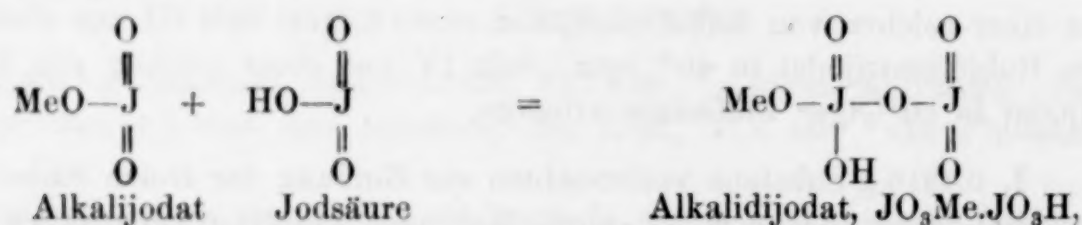
Dieselbe Substanz verbrauchte 120.3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.2 % J.

0.7550 g Substanz lieferten 0.195 g Rb_2SO_4 = 16.5 % Rb.

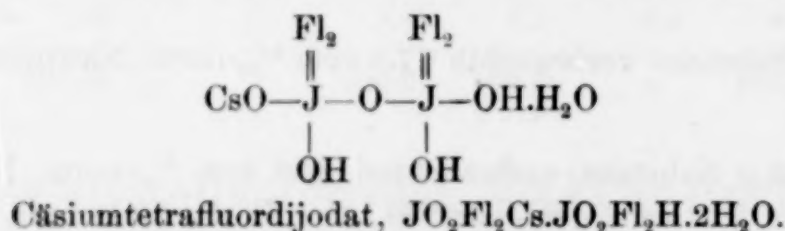
0.5678 g „ „ 0.0546 g H_2O = 9.6 % H_2O .

Berechnet		Gefunden:			
für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Rb} \cdot \text{JO}_2\text{Fl}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.	III.	IV.
J	= 49.16 %	49.1	49.4	49.2	49.2 %
O	= 10.84 „	10.6 ¹	—	10.5 ¹	10.2 ¹ „
Fl	= 14.72 „	14.4	14.5	14.3	14.5 „
Rb	= 16.55 „	16.4	—	16.6	16.5 „
H_2O	= 8.73 „	9.5	—	9.4	9.6 „
100.00 %		100.0		100.0	100.0 %

Nimmt man für die Dijodate und Trijodate die BLOMSTRAND'sche² Auffassung dieser Salze an, wonach sie als normales Jodat anzusehen sind, an welches sich unter Aufrichtung eines oder beider doppelt an das Jod gebundenen Sauerstoffatome 1, bzw. 2 Mol. Jodsäure angelagert haben:



so sind in dem Dijodat noch drei doppelt an das Jod gebundene Sauerstoffatome vorhanden. Von diesen wären zwei durch vier Fluoratome ersetzt. Da auch in die einfachen Jodate nur für ein Sauerstoffatom Fluor eintritt, ist es wahrscheinlich, daß nicht sämtliche vier Fluoratome an einem Jodatome haften, sondern auf beide verteilt sind. Da die Salze außerdem Krystallwasser enthalten, ist das dritte dieser Sauerstoffatome jedenfalls hydroxyliert, z. B.



B. Über ein fluoriertes Cäsiumperjodat, $2\text{JO}_4\text{Cs} \cdot 3\text{HFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus einer bei mäßiger Wärme erhaltenen Lösung von Cäsiumperjodat, JO_4Cs , in 60%iger Flußsäure scheidet sich bei ganz

¹ Differenz.

² Z. anorg. Chem. (1892) 1, 12.

langsamem Erkalten in reichlicher Menge ein fluoriertes Cäsiumperjodat aus, dessen Analyse zu der obigen Formel führte. Es läßt sich aus Flußsäure der angegebenen Konzentration unzersetzt umkrystallisieren, und bildet farblose, glasglänzende, spitzige Prismen, die an der Luft nur langsam verwittern. Übergießt man das Salz mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht Flußsäure. In Wasser löst es sich schwer unter Zersetzung zu einer stark sauren Flüssigkeit; dampft man die Lösung ein, so erhält man das Salz nicht wieder.

Analyse.

Zur Bestimmung des Jods wurde das Salz in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung gemessen. — Das Fluor wurde teils nach H. ROSE,¹ teils nach der Methode von PENFIELD² durch Erhitzen des Salzes mit Quarzpulver und Schwefelsäure, Einleiten des entstandenen Siliciumfluorids in eine mit Alkohol versetzte Lösung von Kaliumchlorid und Titration der hierbei freiwerdenden Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniaklösung bestimmt. Bei der Fällung des Fluors als Calciumfluorid mußte die Überjodsäure, da Calciumperjodat gleichfalls schwer löslich ist, vorher beseitigt oder zerstört werden. Man entfernt die Überjodsäure durch Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung; das sich hierbei abscheidende braune Silberperjodat wird abfiltriert. Nachdem man dann das überschüssige Silber mit Chlornatrium gefällt hat, schlägt man das Fluor durch Calciumchlorid nieder. Oder man verwandelt die Überjodsäure durch Erhitzen in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd in Jodsäure und fällt dann mit Calciumchlorid. — Das Fluor durch Titration der freien Säure der wässrigen Lösung, wie bei den Fluorjodaten³ zu bestimmen, war nicht möglich, da kein Salz der Überjodsäure neutrale Reaktion zeigt. — Zur Bestimmung des Cäsiums wurde das Salz mit wässriger, schweflicher Säure so lange erwärmt, bis alles Perjodat sich zersetzt hatte; dann wurde zur Trockne verdampft und das Cäsiumsulfat gegläht und gewogen. — Das Wasser wurde durch Erhitzen des Salzes mit Bleioxyd im Rohr und Auffangen des Wassers im Chlорcalciumrohr bestimmt.

I. 0.1922 g Substanz verbrauchten 42.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 34.8 % J.

0.502 g Substanz lieferten 0.2512 g Cäsiumsulfat = 36.7 % Cs.

0.7452 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation der beim Einleiten des Siliciumfluorids in alkoholischer Kaliumchloridlösung freiwerdenden Salzsäure 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniaklösung = 8.1 % Fl.

0.6084 g Substanz lieferten 0.0436 g Wasser = 7.2 % H₂O.

¹ FRESSENIUS, *Quantitative Analyse* (6. Aufl.) 1, 429.

² *Amer. Chem. Journ.* 1, 27; *Zeitschr. anal. Chem.* (1882) 21, 120.

³ Siehe oben S. 259.

II. 0.2916 g Substanz verbrauchten 63.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 34.7 % J.

0.5926 g Substanz lieferten 0.297 g Cäsiumsulfat = 36.8 % Cs.

0.711 g „ „ 0.1126 g Fluorcalcium = 7.6 % Fl.

0.5508 g „ „ 0.0394 g Wasser = 7.1 % H_2O .

III. 0.2344 g Substanz verbrauchten 51.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 34.6 % J.

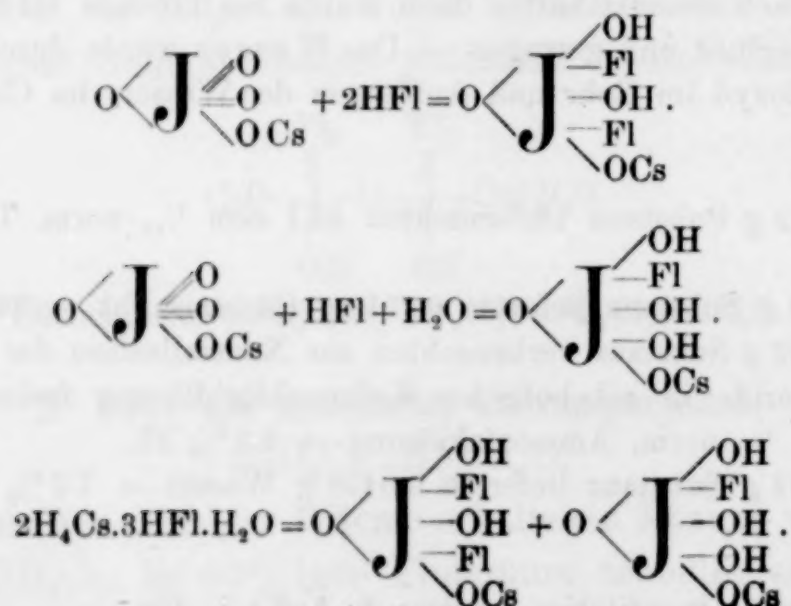
0.9178 g Substanz lieferten 0.1592 g Fluorcalcium = 8.3 % Fl.

IV. 0.245 g Substanz verbrauchten 53.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 34.7 % J.

0.6152 g Substanz lieferten 0.0424 g Wasser = 6.9 % H_2O .

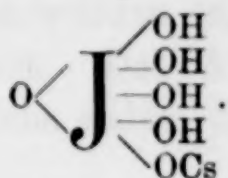
Berechnet für $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
J = 34.97 %	34.8	34.7	34.6	34.7 %
Cs = 36.63 „	36.7	36.8	—	— „
Fl = 7.85 „	8.1	7.6	8.3	— „
H_2O = 6.21 „	7.2	7.1	—	6.9 „
O = 14.34 „	13.2 ¹	13.8 ¹	—	— „
100.00 %	100.0	100.0 %		

Zu einer einfachen Vorstellung von der Konstitution des beschriebenen Cäsiumfluorperjodats, $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$, gelangt man durch die Annahme einer Anlagerung von Fluorwasserstoff und Wasser an das Cäsiumperjodat unter Aufrichtung doppelt an das Jod gebundener Sauerstoffatome. Das Salz, $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$, erscheint dann als eine Molekularverbindung von 2 Mol. JO_4Cs , an deren eines 2 Mol. Fluorwasserstoff, und an deren anderes 1 Mol. Fluorwasserstoff und 1 Mol. Wasser sich angelagert haben:



¹ Differenz.

Das Cäsiumfluorperjodat ist dann ein Derivat des wasserhaltigen, nicht bekannten, Cäsiumperjodats:



In einem der beiden verbundenen Moleküle davon wären zwei Hydroxylgruppen, im anderen eine Hydroxylgruppe durch Fluor ersetzt. (Es sei noch hinzugefügt, daß die gewöhnliche Überjodsäure bekanntlich dasselbe Hydrat vorstellt.)

Derartige fluoririerte Salze, welche also durch Anlagerung von Fluorwasserstoff an die Sauerstoffsalze entstanden gedacht werden können, wurden von dem einen von uns in Gemeinschaft mit J. ALFA¹ auch bei den Phosphaten, Sulfaten, Selenaten, Telluraten und Dithionaten einiger Alkalimetalle beobachtet. Es sei von diesen das Kaliumfluorphosphat erwähnt, welches als ein primäres Phosphat erscheint, an das sich 1 Mol. Fluorwasserstoff angelagert hat:



Die Versuche darüber, ob aus einer Lösung von Cäsiumperjodat in schwächerer als 60%iger Flufssäure ein anderes Salz sich ausscheidet, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Das Rubidiumperjodat krystallisiert aus seiner Lösung in 60%iger und in verdünnterer Flufssäure unverändert wieder aus; beim Kaliumsalz war das schon früher festgestellt worden (siehe oben die Einleitung S. 256).

Wie bei den Jodaten, so unterscheidet sich demnach das Cäsium auch bei den Perjodaten in seinem Verhalten gegen Flufssäure von den anderen Alkalimetallen.

¹ Z. anorg. Chem. (1899) 21, 43.

München, Laboratorium für angew. Chemie der kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1899.

Über einige Doppelsalze vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle.

Von

R. F. WEINLAND und O. KÖPPEN.

Von Doppelsalzen des Aluminiumfluorids mit Fluoriden zweiwertiger Metalle hat BERZELIUS¹ solche mit Zink-, Nickel- und Kupferfluorid dargestellt. Er beschreibt diese Salze als in langen prismatischen Nadeln krystallisierend; über ihre Zusammensetzung macht er keine Angaben.

Vom Chromifluorid und Vanadintrifluorid hat PETERSEN² Doppelsalze mit Kobalt- und Nickelfluorid der Formel $\text{Cr(V)Fl}_3 \cdot \text{Ni(Co)Fl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Dieselbe Zusammensetzung besitzen die von CHRISTENSEN³ erhaltenen Doppelsalze des Mangani-
fluorids mit Nickel-, Kobalt- und Zinkfluorid.

Doppelsalze des Ferrifluorids mit Fluoriden zweiwertiger Metalle scheinen bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein.

Die genauer untersuchten Doppelsalze von Fluoriden dreiwertiger mit Fluoriden zweiwertiger Metalle weisen somit sämtlich die der Formel $\text{Me}^{\text{III}}\text{Fl}_3 \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{Fl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung auf.

Diese Doppelsalzform zeigen nun auch die meisten der von uns erhaltenen Doppelsalze des Ferri- und Aluminiumfluorids mit Fluoriden zweiwertiger Metalle, nämlich diejenigen des Ferri-
fluorids und Aluminiumfluorids mit Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Zinkfluorid. Für ihre Bildung ist es gleichgültig, ob die Fluoride im molekularen Verhältnis von 1:1 zusammengebracht werden, oder ob eines der beiden Fluoride im Überschufs

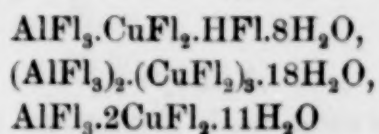
¹ Pogg. Ann. (1824) 1, 46.

² Journ. pr. Chem. (1889) [2] 40, 58.

³ Journ. pr. Chem. (1887) [2] 35, 57.

zugesetzt wird. Auch der grössere oder kleinere Gehalt der Lösung an Flußsäure scheint ohne Einfluß zu sein.

Andere Doppelsalzformen wurden dagegen bei den Aluminiumkupferfluoriden beobachtet. Das Aluminiumfluorid bildet mit dem Kupferfluorid verschiedene Salze, deren Zusammensetzung den Formeln:



entspricht.

Bei der Bildung dieser Doppelsalze kommen die Mengenverhältnisse der Komponenten und auch der Gehalt der Lösung an Flußsäure in Betracht.

Alle diese Salze zeigen gute Krystallisationsfähigkeit, ganz besonders einige der Aluminiumkupferfluoride. Die Krystalle der Doppelsalzform $\text{Me}^{\text{III}}\text{Fl}_3 \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{Fl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bleiben jedoch stets klein, wachsen fast immer zusammen und sind daher nicht gut meßbar; die einzelnen Individuen sind durchgehends rhomboëderähnlich. Obgleich alle diese Salze bis zu 40 und mehr Prozent Wasser enthalten, verwittern sie doch mit Ausnahme eines Aluminiumkupferchlorids auch bei langem Liegen über Schwefelsäure nicht.

Zur Darstellung der Salze wurde eine Lösung von Aluminium- resp. Ferrihydroxyd in verdünnter Flußsäure mit einer solchen des Karbonats resp. Hydroxyds des betreffenden zweiwertigen Metalles in verdünnter Flußsäure vermischt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur über Ätzkalk verdunsten gelassen. So erhält man schönere Krystallisationen, als wenn man in der Wärme konzentriert und erkalten läßt, wobei sich die Doppelsalze, welche schwerer löslich sind als ihre Komponenten, in Krustenform ausscheiden. Man krystallisiert die Salze aus verdünnter Flußsäure um.

A. Doppelsalze des Ferrifluorids.

1. Ferrifluorid-Ferrofluorid, $\text{FeFl}_3 \cdot \text{FeFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Die Krystallisation dieses Doppelsalzes wird durch die Gegenwart eines Überschusses von Ferrofluorid (dargestellt aus Ferrokarbonat) begünstigt. Ist das Ferrifluorid im Überschuss, so scheidet sich das Salz lediglich in Krystallkrusten aus. Man erhält es übrigens auch aus einer Lösung von Eisenoxydoxydul in Flußsäure, aber wiederum nur in Krustenform.

Das Ferrifluorid-Ferrofluorid bildet erbsengelbe, gut ausgebildete, rhomboëderähnliche Kryställchen. Es ist ziemlich leicht löslich in verdünnter Flufssäure. Die flufssäure Lösung giebt mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag von Eisenoxydoxydulhydrat. Das Salz verwittert nicht über Schwefelsäure. Es sei noch erwähnt, dafs ein Eisenchloridchlorür der Formel $2\text{FeCl}_3 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ von LEFORT¹ beobachtet wurde.

Analyse.

Das Gesamteisen wurde nach Oxydation des zweiwertigen Eisens mit Salpetersäure und Verjagen der Flufssäure durch wiederholtes Eindampfen durch Fällung mit Ammoniak bestimmt. — Der Gehalt des Salzes an zweiwertigem Eisen wurde durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt. — Zur Bestimmung des Fluors wurde das Salz mit einem Überschuß von norm. Kalilauge bis zur völligen Zersetzung erwärmt, vom Eisenoxydoxydulhydrat abfiltriert und der nicht verbrauchte Teil der Kalilauge mit norm. Säure zurücktitriert. — Das Wasser wurde bei diesem und den folgenden Salzen durch Erhitzen mit Bleioxyd im Rohr und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr bestimmt.

- I. 0.2796 g Substanz lieferten 0.1354 g Fe_2O_3 = 33.9 % Fe (gesamt).
 0.3136 g „ verbrauchten 29.6 ccm Kaliumpermanganatlösung
 (1 ccm = 0.00176 F) = 16.6 % Fe (zweiwertig).
 0.682 g Substanz verbrauchten 10.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 27.8 % Fl.
 0.1946 g „ lieferten 0.0744 g H_2O = 38.2 % H_2O .
- II. 0.396 g Substanz lieferten 0.1922 g Fe_2O_3 = 34.0 % Fe (gesamt).
 0.3442 g „ verbrauchten 32.6 ccm Kaliumpermanganatlösung
 = 16.6 % Fe (zweiwertig).
 0.1446 g Substanz lieferten 0.0562 g H_2O = 38.3 % H_2O .

Berechnet		Gefunden:	
für $\text{FeFl}_3 \cdot \text{FeFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.
Fe (gesamt)	= 33.62 %	33.9	34.0 %
Fe (zweiwertig)	= 16.81 „	16.6	16.6 „
Fl	= 28.51 „	27.8	— „
H_2O	= 37.87 „	38.2	38.3 „

2. Ferrifluorid-Nickelfluorid, $\text{FeFl}_3 \cdot \text{NiFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung des Salzes gelingt leicht nach der in der Einleitung angegebenen Methode.

Es bildet kleine, blafsgrüne Krystalle und löst sich in verdünnter Flufssäure schwerer als das vorhergenannte Salz.

Analyse.

Nickel und Eisen wurden durch Fällung des Eisens als basisches Acetat getrennt; die Fällung wurde zweimal wiederholt.

¹ Journ. Pharm. (1869) [4] 10, 85.

0.8216 g Substanz lieferten 0.197 g Fe_2O_3 = 16.8 % Fe.
 0.8216 g „ „ 0.184 g NiO = 17.6 % Ni.
 0.3820 g „ „ 0.1438 g H_2O = 37.6 % H_2O .

Berechnet für $\text{FeFl}_3 \cdot \text{NiFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Fe = 16.69 %	16.8 %
Ni = 17.43 „	17.6 „
H_2O = 37.58 „	37.6 „
Fl = 28.30 „	—
100.00 %	

3. Ferrifluorid-Kobaltfluorid, $\text{FeFl}_3 \cdot \text{CoFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man, wie oben in der Einleitung angegeben. Da es leichter löslich ist, als die beiden beschriebenen Salze, erhält man es in gröfseren Kryställchen; diese sind rosafarbig.

Analyse.

Kobalt und Eisen wurden durch Fällung des Eisens als basisches Acetat getrennt; die Fällung wurde dreimal wiederholt. — Das Fluor wurde wie beim Ferri-Ferrofluorid bestimmt.

I. 0.3054 g Substanz lieferten 0.075 g Fe_2O_3 = 17.2 % Fe.
 0.3054 g „ „ 0.054 g Co = 17.7 % Co.
 0.5324 g „ „ verbrauchten 78.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge
 = 27.8 % Fl.
 0.2334 g Substanz lieferten 0.0882 g H_2O = 37.8 % H_2O .
 II. 0.2592 g „ „ 0.0986 g H_2O = 38.0 „ H_2O .

Berechnet für $\text{FeFl}_3 \cdot \text{CoFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
	I.	II.
Fe = 16.65 %	17.2 %	—
Co = 17.58 „	17.7 „	—
Fl = 28.25 „	27.8 „	—
H_2O = 37.52 „	37.8 „	38.0 %
100.00 %	100.5 %	

4. Ferrifluorid-Zinkfluorid, $\text{FeFl}_3 \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wurde nach der in der Einleitung angegebenen Methode dargestellt. Da es in verdünnter Flusssäure schwer löslich ist, erhält man es nur in sehr kleinen Krystallen. Diese sind in dünner Schicht farblos, in dicker schwach rötlich; über Schwefelsäure verwitern sie nicht.

Analyse.

Eisen und Zink wurden durch Fällung des Eisens als basisches Acetat getrennt; die Fällung wurde zweimal wiederholt. — Das Fluor wurde als Cal-

ciumfluorid nach H. ROSE¹ bestimmt; dazu wurde das Salz mit Natriumkarbonatlösung bis zu völliger Zersetzung erwärmt, und aus der von den Oxyden abfiltrierten Lösung durch Calciumchlorid ein Gemenge von Calciumfluorid und Karbonat gefällt; mit diesem wurde, wie ROSE beschreibt, weiter verfahren.

I. 1.4022 g	Substanz	lieferten	0.321 g Fe_2O_3	= 16.0 % Fe.
1.4022 g	"	"	0.331 g ZnO	= 19.0 % Zn.
0.7494 g	"	"	0.421 g CaFl_2	= 27.0 % Fl.
0.1528 g	"	"	0.0572 g H_2O	= 37.4 % H_2O .
II. 0.2586 g	"	"	0.0972 g H_2O	= 37.6 % H_2O .

Berechnet	Gefunden:	
für $\text{FeFl}_3 \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.
Fe = 16.35 %	16.0 %	—
Zn = 19.09 "	19.0 "	—
Fl = 27.73 "	27.0 "	—
H_2O = 36.83 "	37.4 "	37.6 %
100.00 %	99.4 %	

B. Doppelsalze des Aluminiumfluorids.

1. Aluminiumfluorid-Ferrofluorid, $\text{AlFl}_3 \cdot \text{FeFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde möglichst oxydfreies Ferrokarbonat in verdünnter Flusssäure aufgelöst und dann eine Lösung von Aluminiumfluorid hinzugefügt. (Aluminiumfluorid ist sehr leicht löslich in verdünnter Flusssäure.) Da es nicht gelang, durch Einbringen von blankem Eisenblech in die Flüssigkeit alles Ferrifluorid zu reduzieren, so wurde stets ein Salz erhalten, in welchem ein, allerdings kleiner, Teil des Aluminiums durch dreiwertiges Eisen isomorph vertreten war.

Das Salz bildet grünlich weisse, sehr kleine, rhomboëderähnliche Krystalle. Es oxydiert sich nicht beim Liegen an der Luft und verwittert nicht über Schwefelsäure. Es ist schwer löslich in verdünnter Flusssäure.

Analyse.

Der Gehalt des Salzes an zweiwertigem Eisen wurde durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Nach der Oxydation wurde dann das Gesamteisen jodometrisch bestimmt; die Differenz ergab das im Salz vorhandene dreiwertige Eisen. In einer anderen Portion des Salzes wurden nach Oxydation des Eisen mit Salpetersäure Aluminium und Eisen zusammen mit Ammoniak gefällt und vom Gewicht der Oxyde dasjenige des Eisenoxyds (vom Gesamteisen berechnet) abgezogen; der Rest entsprach dem Aluminiumoxyd.

¹ FRESSENIUS, *Quantitative Analyse* (6. Aufl.) 1, 429.

I. 0.396 g Substanz verbrauchten 41.3 ccm Kaliumpermanganatlösung
(1 ccm = 0.00167 g Fe) = 17.4 % Fe (zweiwertig).

Dieselbe Substanz verbrauchte nach Oxydation des Eisen 13.9 ccm
 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 19.6 % Fe (gesamt).

0.6354 g Substanz lieferten 0.2754 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, in 0.6354 g Sub-
stanz sind 0.1779 g Fe_2O_3 enthalten, der Rest, 0.0975 g, ist Al_2O_3
= 8.1 % Al.

0.5742 g Substanz lieferten 0.2404 g H_2O = 41.9 % H_2O .

Hiernach verhalten sich

	Al : Fe^{III} : Fe^{II} : H_2O			
wie	1	: 0.04	: 1.06	: 7.9,
wie	1.04	: 1.06	: 7.9,	
oder	1.0	: 1.02	: 7.6.	

II. 0.4278 g Substanz verbrauchten 44.6 ccm Kaliumpermanganatlösung
= 17.4 % Fe (zweiwertig).

Dieselbe Substanz verbrauchte nach Oxydation des Eisen 14.9 ccm
 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 19.5 % Fe (gesamt).

0.574 g Substanz lieferten 0.2506 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, in 0.574 g Sub-
stanz sind 0.1607 g Fe_2O_3 enthalten, der Rest, 0.0899 g, ist Al_2O_3
= 8.3 % Al.

Berechnet	Gefunden:	
für $\text{AlFl}_3 \cdot \text{FeFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.
Al = 8.90 %	8.1 % (+ 2.2 % Fe^{III})	8.3 % (+ 2.1 % Fe^{III})
Fe = 18.41 „	17.4 „	17.4 „
Fl = 31.22 „	—	—
H_2O = 41.47 „	41.9 „	—
100.00 %		

2. Aluminiumfluorid-Nickelfluorid, $\text{AlFl}_3 \cdot \text{NiFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz erhält man leicht nach der in der Einleitung ange-
gebenen Methode. Es bildet kleine, grüne, in verdünnter Flufssäure
sehr schwer lösliche Kryställchen.

Analyse.

Das Aluminium wurde vom Nickel durch Ausfällen des letzteren aus ver-
dünnter, essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff getrennt.

1.0418 g Substanz lieferten 0.1644 g Al_2O_3 = 8.7 % Al.

1.0418 g „ „ 0.2538 g NiO = 19.9 % Ni.

0.5252 g „ „ 0.218 g H_2O = 41.5 % H_2O .

Berechnet für $\text{AlFl}_3 \cdot \text{NiFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

Al = 8.83 %	8.7 %
Ni = 19.08 „	19.9 „
Fl = 30.96 „	—
H_2O = 41.13 „	41.5 „
100.00 %	

3. Aluminiumfluorid-Kobaltfluorid, $\text{AlFl}_3 \cdot \text{CoFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz läßt sich leicht wie die beschriebenen herstellen. Es besitzt rötlich-weiße Farbe und zeichnet sich durch geringe Löslichkeit sowohl in verdünnter, wie in konzentrierter Flusssäure aus.

Analyse.

Das Kobalt wurde vom Aluminium durch elektrolytische Abscheidung in schwach salpetersaurer Lösung getrennt.

1.1152 g Substanz lieferten 0.1802 g Al_2O_3 = 8.6 % Al.
 1.1152 g „ „ 0.214 g Co = 19.2 % Co.
 0.5092 g „ „ 0.212 g H_2O = 41.6 % H_2O .

Berechnet für $\text{AlFl}_3 \cdot \text{CoFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Al = 8.81 %	8.6 %
Co = 19.23 „	19.2 „
Fl = 30.91 „	—
H_2O = 41.05 „	41.6 „
100.00 %	

4. Aluminiumfluorid-Zinkfluorid, $\text{AlFl}_3 \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz bildet farblose, kleine Krystalle.

Analyse.

Das Zink wurde vom Aluminium einmal durch Fällung als Sulfid in essig-saurer Lösung, dann durch elektrolytische Abscheidung in alkalischer Lösung getrennt.

I. 1.0882 g Substanz lieferten 0.184 g Al_2O_3 = 8.96 % Al.
 1.0882 g „ „ 0.3438 g ZnS = 21.2 % Zn.
 0.2754 g „ „ 0.1096 g H_2O = 40.7 % H_2O .
 II. 1.917 g „ „ 0.397 g Zn = 20.7 % Zn.
 0.2098 g „ „ 0.0856 g H_2O = 40.8 % H_2O .

Berechnet für $\text{AlFl}_3 \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
	I.	II.
Al = 8.64 %	8.96 %	—
Zn = 20.85 „	21.2 „	20.7 %
Fl = 30.28 „	—	—
H_2O = 40.23 „	40.7 „	40.8 „
100.00 %		

5. Aluminiumfluorid-Kupferfluoride.

Es wurden, wie bereits oben erwähnt, drei Doppelsalze vom Aluminiumfluorid mit Kupferfluorid beobachtet, nämlich:

- a) $\text{AlFl}_3 \cdot 2\text{CuFl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (krystallisiert in kugeligen Aggregaten),
- b) $2\text{AlFl}_3 \cdot 3\text{CuFl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (bildet feldspatähnliche Krystalle),
- c) $\text{AlFl}_3 \cdot \text{CuFl}_2 \cdot \text{HFl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (zeigt rhomboëderähnliche Form).

Alle drei Salze sind blau. Man erhält das in kugeligen Aggregaten krystallisierende Salz a aus Lösungen von Aluminiumhydroxyd und Kupferkarbonat in verdünnter Flufssäure, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid zwei oder mehr Mol. Kupferfluorid enthalten. Auch die ersten Krystallisationen aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid nur 1.5 und 1 Mol. Kupferfluorid enthalten, bestehen zuweilen aus dem Salz a. Dagegen führt ein das Verhältnis $\text{AlFl}_3 : \text{CuFl}_2 = 1 : 2$ erheblich übersteigender Zusatz von Kupferfluorid nicht zu einem kupferreicheren Salz; immer scheidet sich aus solchen Lösungen das Salz a aus. Ob die Lösungen mehr oder weniger stark flufssauer sind, ist für die Bildung dieses Salzes gleichgültig.

Das in feldspatähnlichen Formen krystallisierende Salz b scheidet sich aus Lösungen aus, welche auf 2 Mol. Aluminiumfluorid genau 3 Mol. Kupferfluorid enthalten. Dieses Salz bildet sich aber nur bei Gegenwart von wenig freier Flufssäure. Sind die Lösungen erheblich flufssauer, so krystallisiert das Salz c aus. Dafs sich gelegentlich das Salz a zuerst aus solchen Lösungen auscheidet, wurde schon oben erwähnt.

Das in grofsen rhomboëderähnlichen Krystallen auftretende Salz c erhält man aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid 1 Mol. Kupferfluorid und weniger enthalten, vorausgesetzt, dafs die Lösungen genügend flufssauer sind. Ist dies nicht der Fall, so scheidet sich beim Zusammenbringen der Lösungen ein amorpher, weifser Niederschlag aus, der den qualitativen Reaktionen zufolge Aluminium und Kupfer enthielt. Vermehrter Zusatz von Aluminiumfluorid veranlafst nicht die Ausscheidung eines kupferärmeren Salzes. Andererseits erhält man, wie schon angegeben, das Salz c auch aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid mehr als 1 und weniger als 2 Mol. Kupferfluorid enthalten, wenn diese Lösungen stark flufssauer sind.

a) $\text{AlFl}_3 \cdot 2\text{CuFl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz bildet blaue, kugelförmige Aggregate, welche aus einzelnen Krystallblättchen zusammengesetzt erscheinen. Es verwittert nicht über Schwefelsäure; in verdünnter Flufssäure ist es ziemlich schwer löslich.

Analyse.

Das Kupfer wurde bei diesen Salzen vom Aluminium durch elektrolytische Abscheidung aus schwach salpetersaurer Lösung getrennt. — Das Fluor wurde nach der Methode von PENFIELD¹ bestimmt.

I.	0.5606 g	Substanz	lieferten	0.1448 g Cu	= 25.83 % Cu.
	0.5606 g	"	"	0.06 g Al ₂ O ₃	= 5.7 % Al.
	0.6608 g	"	"	0.2758 g H ₂ O	= 41.7 % H ₂ O.
II.	0.843 g	"	"	0.218 g Cu	= 25.86 % Cu.
	0.843 g	"	"	0.087 g Al ₂ O ₃	= 5.5 % Al.
	0.4858 g	"	"	0.2024 g H ₂ O	= 41.6 % H ₂ O.
III.	0.6108 g	"	"	0.1578 g Cu	= 25.84 % Cu.
	0.6108 g	"	"	0.068 g Al ₂ O ₃	= 5.9 % Al.
	0.451 g	"	"	0.1868 g H ₂ O	= 41.4 % H ₂ O.
IV.	0.531 g	"	"	0.138 g Cu	= 25.99 % Cu.
	0.531 g	"	"	0.0588 g Al ₂ O ₃	= 5.9 % Al.
	0.5858 g	"	"	0.242 g H ₂ O	= 41.5 % H ₂ O.

Berechnet		Gefunden:			
für AlFl ₃ .2CuFl ₂ .11H ₂ O:		I.	II.	III.	IV.
Al	= 5.58 %	5.7	5.5	5.9	5.9 %
Cu	= 26.16 "	25.83	25.86	25.84	25.99 "
Fl	= 27.40 "	—	—	—	—
H ₂ O	= 40.86 "	41.7	41.6	41.4	41.5 "
100.00 %					

b) 2AlFl₃.3CuFl₂.18H₂O.

Das Salz bildet tiefblaue, dicke, flache Prismen von ähnlicher Begrenzung, wie sie die Feldspate zeigen. Die einzeln auftretenden Krystalle werden bis zu 1/2 cm lang. Sie verwittern nicht über Schwefelsäure.

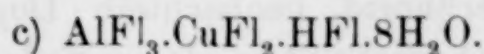
Analyse.

I.	0.586 g	Substanz	lieferten	0.0784 g Al ₂ O ₃	= 7.09 % Al.
	0.586 g	"	"	0.1362 g Cu	= 23.24 % Cu.
	0.4918 g	"	"	0.205 g H ₂ O	= 41.7 % H ₂ O.
II.	0.6562 g	"	"	0.0872 g Al ₂ O ₃	= 7.04 % Al.
	0.6562 g	"	"	0.153 g Cu	= 23.32 % Cu.
III.	0.561 g	"	"	0.1308 g Cu	= 23.32 % Cu.

Berechnet		Gefunden:		
für 2AlFl ₃ .3CuFl ₂ .18H ₂ O:		I.	II.	III.
Al	= 6.8 %	7.09	7.04	— %
Cu	= 23.89 "	23.24	23.32	23.32 "
Fl	= 28.61 "	—	—	—
H ₂ O	= 40.70 "	41.7	—	— "
100.00 %				

¹ Zeitschr. analyt. Chem. (1882) 21, 120.

Die zu hohen Werte für Aluminium und die zu niedrigen für Kupfer rühren von einer schwer zu vermeidenden Verunreinigung des Salzes mit Salz c her.



Dieses Salz bildet grofse, blaue, gut ausgebildete, rhomboëder-ähnliche Krystalle. Sie verwittern rasch an der Luft unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser und Fluorwasserstoff; ihre Form behalten sie aber auch bei langem Liegen.

Analyse.

- I. 0.7934 g Substanz lieferten 0.1196 g Al_2O_3 = 8.0 % Al.
 0.7934 g „ „ 0.145 g Cu = 18.28 % Cu.
 0.5342 g „ „ 0.2364 g H_2O = 44.5 % H_2O .
 0.1398 g „ verbrauchten zur Neutralisation der beim Einleiten des Siliciumfluorids in alkoholische Kaliumchloridlösung freierwerdenden Salzsäure 7.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniaklösung = 32.3 % Fl.
 II. 1.1676 g Substanz lieferten 0.1676 g Al_2O_3 = 7.6 % Al.
 1.1676 g „ „ 0.2118 g Cu = 18.23 % Cu.
 0.4 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation der beim Einleiten des Siliciumfluorids in alkoholische Kaliumchloridlösung freierwerdenden Salzsäure 22.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniaklösung = 32.3 % Fl.
 0.5604 g Substanz lieferten 0.2474 g H_2O = 44.1 % H_2O .
 III. 0.7914 g „ „ 0.145 g Cu = 18.32 % Cu.

Berechnet	Gefunden:		
für $\text{AlFl}_3 \cdot \text{CuFl}_2 \cdot \text{HFl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.	III.
Al = 7.74 %	8.0	7.6	— %
Cu = 18.14 „	18.28	18.23	18.32 „
Fl = 32.60 „	32.30	32.30	— „
H_2O = 43.80 „	44.6	44.1	— „

Die von BERZELIUS, wie in der Einleitung S. 266 erwähnt, erhaltenen prismatischen Doppelsalze des Aluminiumfluorids mit Zink-, Nickel- und Kupferfluorid (ihre Zusammensetzung teilt BERZELIUS nicht mit) konnten wir bei unseren Untersuchungen nicht beobachten. Sie scheinen demnach unter anderen Bedingungen zu entstehen, als bei der Darstellung der beschriebenen Salze eingehalten wurden.

Ein anschauliches Bild von der Konstitution dieser Doppelsalze läfst sich dadurch gewinnen, dafs man sie als Aluminate, resp. Ferrite betrachtet, deren Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist, d. h. dafs man sie, wie P. GROTH¹ die Kryolithe, als Salze einer hypothetischen Aluminium- resp. Ferrifluorwasserstoffsäure, $\text{Al}(\text{Fe})\text{Fl}_6\text{H}_3$,

¹ Tabell. Übersicht d. Mineral. (4. Aufl. 1892), S. 52.

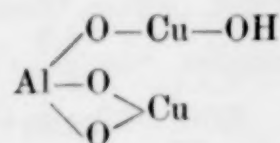
ansicht. Sie reihen sich so den Salzen der Borfluorwasserstoffsäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure an.

Das vom Kupferfluorid beobachtete Doppelsalz der Formel $(\text{AlFl}_3)_2 \cdot (\text{CuFl}_2)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ erscheint so als ein Salz der Säure AlFl_6H_3 , in der sämtliche Wasserstoffatome durch Kupfer ersetzt sind, $(\text{AlFl}_6)\text{Cu}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, und wäre als Kupferorthofluoraluminat zu bezeichnen.

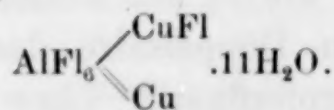
Das Aluminiumkupferfluorid der Formel $\text{AlFl}_3 \cdot \text{CuFl}_2 \cdot \text{HFl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wäre sodann ein sekundäres Salz dieser Säure, nämlich $\text{AlFl}_6\text{CuH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — wohl die einfachste Annahme über die Konstitution dieses sauren Salzes.

Ferner würde sich die am häufigsten auftretende Form MeFl_3 , $\text{MeFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, welche von anderen Autoren auch beim Chromi- und Mangani- fluorid beobachtet wurde (siehe oben die Einleitung S. 266), von einer fluorierten Pyrosäure, $\text{Me}_2\text{O}_5\text{H}_4$, nämlich $\text{Me}_2\text{Fl}_{10}\text{H}_4$ oder MeFl_5H_2 , ableiten. So wäre z. B. das Aluminium- resp. Ferrinickelfluorid, $\text{Al}(\text{Fe})\text{Fl}_5\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, als Nickelpyrofluoraluminat, resp. Nickelpyrofluorferrit anzusehen.

Was endlich das Aluminiumkupferchlorid, $\text{AlFl}_3 \cdot 2\text{CuFl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, betrifft, so müßte es als basisches Salz der Formel



aufgefaßt werden, dessen Sauerstoffatome und Kupferhydroxylgruppe durch Fluor ersetzt sind:



München, Laboratorium für angew. Chemie d. kgl. Universität, 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1899.

Notizen über NOCl und seine Verbindungen.

Von

W. J. VAN HETEREN.

Gelegentlich einiger präparativen Arbeiten im Laboratorium des Professors BAKHUIS ROOZEBOOM konnte ich einige Beobachtungen machen über das NOCl und einige seiner Verbindungen, welche ich mitteilen werde.

1. Schmelzpunkt des NOCl.

Nitrosylchlorid wurde bereitet nach der Methode von TILDEN¹ und war nach einmaliger Fraktionierung rein. Abgekühlt in einer Kältemischung von Alkohol und fester Kohlensäure, erstarrte es zu blutroten Krystallen, welche einen Schmelzpunkt von -65° (Alkoholthermometer) aufwiesen.

2. Verhalten des NOCl zum Chlor.

Chlorgas wird von NOCl absorbiert. Dies folgt mit Gewissheit aus den Versuchen von GAY-LUSSAC², TILDEN³ und GOLDSCHMIDT.⁴ Um zu sehen, wie weit die Löslichkeit geht, wurde das Verhalten des NOCl zum verflüssigten Chlor untersucht.

Chlorgas wurde in einem offenen Gefäß verflüssigt in oben genannter Kältemischung. Darauf wurde NOCl zugetröpfelt. Es fand sich — wie zu erwarten war — daß beide Flüssigkeiten sich in allen Verhältnissen mischen können.

3. Existenz von NOCl₃.

Nachdem durch Mischung der beiden Flüssigkeiten eine Flüssigkeit dieser Zusammensetzung dargestellt war, wurde versucht, diese zur Krystallisation zu bringen. Es gelang dieses aber bei -80° noch nicht. Die Frage, ob NOCl₃ ein chemisches Individuum ist, bleibt also — nach wie vor — offen.

¹ Journ. Chem. Soc. 27, 630.

² Ann. Chim. Phys. [3] 23, 203.

³ l. c.

⁴ Lieb. Ann. 205, 372.

4. $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$.

In einem Kugelrohr wurde diese Verbindung dargestellt, indem SnCl_4 in einen grossen Überschuss von NOCl getropft wurde. Danach wurde der Überschuss von NOCl abdestilliert und die Verbindung durch Sublimation in ein enges Rohr, das mit der Kugel verbunden war, übergetrieben. Nachdem das Rohr an beiden Seiten zugeschmolzen war, wurde es erhitzt. Es zeigte sich, dass die Verbindung erst bei 150° schmilzt. Dissoziation konnte hier wegen des engen Raumes nur sehr wenig stattfinden.

5. $2\text{SbCl}_5 \cdot 5\text{NOCl}$.

Auch diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise mit Überschuss an NOCl bereitet und umsublimiert.

Schmelzpunkt im verschlossenen engen Rohr: 180° .

Es verdient Bemerkung, dass die Schmelzpunkte dieser beiden Verbindungen sehr viel höher liegen als diejenigen ihrer Komponenten. Dies deutet auf starke chemische Bindung. Hiermit im Einklang ist die grosse Wärmeentwicklung, welche in Übereinstimmung mit WEBER's Angabe¹ auch von mir beobachtet wurde.

6. $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{NOCl}$.

Zur Bereitung dieser Verbindung im reinen Zustande wurde reines anhydrisches Eisenchlorid in NOCl gebracht. Zum Unterschied von den beiden vorigen Verbindungen, wird hier das Doppelchlorid nicht sofort fest ausgeschieden, sondern das Fe_2Cl_6 löst sich einfach im Überschuss des NOCl . Die Flüssigkeit wurde von den kleinen Klümpchen, die sich nicht gelöst hatten abgossen und im Exsiccator der freiwilligen Verdampfung überlassen. Nach einiger Zeit war der Überschuss des NOCl verdampft und hatte sich die Verbindung krystallinisch ausgeschieden. In ein enges Rohr gebracht, wurde nach Zuschmelzen der Schmelzpunkt gefunden bei 116° . Entgegen der Angabe von SUDBOROUGH² fand ich die Verbindung nicht sublimierbar.

¹ *Pogg. Ann.* **118**, 471.

² *Journ. Chem. Soc.* **59**, 655.

Amsterdam, September 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1899.

Über Gleichgewichterscheinungen zwischen Mangansalzen und Ammoniak.

Von

W. HERZ.

Vor kurzer Zeit habe ich gezeigt,¹ daß bei der Einwirkung von Manganhydroxyd auf verschiedene Ammoniumsalze ein Gleichgewicht sich einstellt, wenn

$$\frac{[\text{Mn}]}{[\text{NH}_4]} = \text{konst.}$$

und nicht, wie das Massenwirkungsgesetz fordert

$$\frac{[\text{Mn}]^{1.5}}{[\text{NH}_4]} = \text{konst.}$$

ist, wobei die in Klammern stehenden chemischen Symbole die Konzentrationen bedeuten sollen. Eine Überlegung, dieses merkwürdige Resultat mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang zu bringen, hat mir Herr Professor BODLÄNDER freundlichst zur Verfügung gestellt: „Aus der in «meiner citierten» Arbeit angegebenen Gleichung

$$\frac{[\text{Mn}] k_1^2 [\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4]^2} = k_2$$

folgt

$$\frac{[\text{Mn}] G^2}{[\text{NH}_4]^2} = k_2.$$

G bedeutet hier die Gesamtmenge des gelösten Mn, da diese der Gesamtmenge des NH_3 proportional ist; $[\text{Mn}]$ sind die Ionen. Die Dissoziation des MnCl_2 ist aber trotz der geringen Menge nicht

¹ Z. anorg. Chem. 21, 243.

vollständig, weil der Überschufs der Cl-Ionen vom NH_4Cl die Dissoziation zurückdrängt. Machen wir die Annahme, welche nicht ganz richtig ist wegen der (durch stufenweise Dissoziation entstehenden) MnCl -Ionen, dafs

$$[\text{Mn}][\text{Cl}]^2 = k_1 [\text{MnCl}_2],$$

$$[\text{MnCl}_2] = G - [\text{Mn}],$$

$$[\text{Mn}][\text{Cl}]^2 = k_1 (G - [\text{Mn}]),$$

$$[\text{Mn}]([\text{Cl}]^2 + k_1) = k_1 G$$

ist, so erhalten wir durch Einsetzen

$$\frac{k_1 G G^2}{([\text{Cl}]^2 + k_1)[\text{NH}_4]^2} = k_2,$$

$$\frac{G^3}{([\text{Cl}]^2 + k_1)[\text{NH}_4]^2} = k_2.$$

$[\text{Cl}]$ ist wegen der Kleinheit der gelösten und dissoziierten Mangmenge angenähert gleich $[\text{NH}_4]$. Demnach ist

$$\frac{G^3}{[\text{NH}_4]^4 + [\text{NH}_4]^2 k} = k_2,$$

während «ich

$$\frac{G^3}{[\text{NH}_4]^3} = k$$

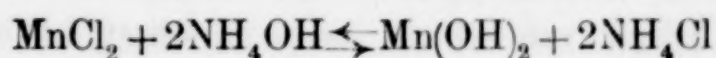
gefunden hatte». Die theoretische Beziehung scheint also mit der empirischen in keinem unlösbaren Widerspruch zu stehen. Allerdings läfst sich wegen der Unkenntnis über die Dissoziationsvorgänge ternärer Elektrolyte eine Übereinstimmung auch nicht bestimmt nachweisen.“

Ich will auch hier einen Einwurf erwähnen, auf den Herr Professor BAKHUIS ROOZEBOOM mich gütigst aufmerksam gemacht hat. Ich habe bei meinen Rechnungen die Adsorption nicht in Betracht gezogen, die das kolloidale Manganoxyd auf die Salze ausübt, und so lange diese Erscheinung nicht genau untersucht ist, können auch die Rechnungen nicht absolut sicher sein. Da aber die Konstante bei den wechselndsten Mangansalzkonzentrationen und bei verschiedenen Ammoniumsalzen immer die gleiche blieb, so halte ich es für nicht wahrscheinlich, dafs die Adsorption derart wirken kann, dafs eine so auffällige Konstanz des erwähnten Ausdruckes zustande kommt.

Am Schlusse meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, daß diese Untersuchungen in einem gewissen Gegensatze zu einer Abhandlung von LOVÉN¹ stehen, der bei der Reaktion zwischen Magnesiumsalzen und Ammoniak das Massenwirkungsgesetz vollständig bestätigt fand. Ich schrieb diese Unterschiede auf die geringen Konzentrationen bei den LOVÉN'schen Versuchen und habe daher ebenfalls bei geringeren Konzentrationen die Gleichgewichte studiert, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mangansalze entstehen.

Die Versuche wurden in einer Wasserstoffatmosphäre in dem früher beschriebenen Apparate derart angestellt, daß Mangansalzlösungen von bestimmtem Gehalt mit Ammoniaklösungen von bestimmtem Gehalt versetzt wurden. Nach mehrtägigem Stehen wurde in der Lösung das freie Ammoniak titriert. Aus diesem Wert und den Anfangskonzentrationen der angewendeten Lösungen ist das Gleichgewicht sofort berechenbar.

Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, die sich für das Gleichgewicht



berechnet, ist folgende:

$$[\text{NH}_4][\text{OH}'] = k_1[\text{NH}_3],$$

$$[\text{Mn}][\text{OH}']^2 = k_2,$$

$$[\text{OH}'] = \frac{k_1[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4]},$$

$$[\text{Mn}] \frac{[\text{NH}_3]^2 k_1^2}{[\text{NH}_4]^2} = k_2,$$

$$[\text{Mn}] \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4]^2} = K.$$

Es ergeben sich folgende Gleichgewichte:

Manganchlorid und Ammoniak.

Mangansalzkonz. in Normalitäten:	Ammoniumsalzkonz. in Normalitäten:	Ammoniakkonz. in Normalitäten:
0.0086	0.069	0.021
0.0241	0.037	0.0072
0.032	0.051	0.0088
0.053	0.031	0.0047
0.0336	0.019	0.0035

¹ Z. anorg. Chem. 11, 404.

Mangansulfat und Ammoniak.

Mangansalzkonz. in Normalitäten:	Ammoniumsalzkonz. in Normalitäten:	Ammoniakkonz. in Normalitäten:
0.036	0.029	0.0060
0.0108	0.045	0.017
0.018	0.065	0.0247
0.032	0.035	0.0094

Mangannitrat und Ammoniak.

0.147	0.0788	0.0111
0.156	0.08	0.0094

Eine Lösung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser zersetzt sich sehr schnell beim Stehen unter Abscheidung von braunem Manganihydroxyd. Infolgedessen wurde von einer genaueren Untersuchung Abstand genommen.

Die Werte der oben abgeleiteten Konstanten K werden aus diesen Zahlen in der Reihenfolge der obigen Versuche berechnet zu:

$0.8 \cdot 10^{-3}$ (Chlorid)	$1.5 \cdot 10^{-3}$ (Sulfat)
$0.9 \cdot 10^{-3}$ „	$1.5 \cdot 10^{-3}$ „
$0.95 \cdot 10^{-3}$ „	$2.6 \cdot 10^{-3}$ „
$1.2 \cdot 10^{-3}$ „	$2.3 \cdot 10^{-3}$ „
$1.1 \cdot 10^{-3}$ „	$2.8 \cdot 10^{-3}$ (Nitrat)
	$2.1 \cdot 10^{-3}$ „

(Mittel $1.6 \cdot 10^{-3}$).

Diese Zahlen zeigen, wenn auch keine Konstanz, so doch eine deutliche Annäherung an einen konstanten Wert und beweisen wohl, daß bei noch geringeren Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz seine Geltung völlig zeigen wird. Hier ist also der Gegensatz zwischen den LOVÉN'schen Versuchen und den meinigen verschwunden. Daß Herr LOVÉN bei seinen Versuchen noch eine viel bessere Annäherung an den theoretischen Wert erhalten hat, ist wohl vor allem darauf zurückzuführen, daß er an Stelle des von mir ausgerechneten Ausdruckes eine Konstante gewählt hat, die der Kubikwurzel aus meiner Konstanten entspricht; infolgedessen sind auch die bei ihm auftretenden Differenzen viel geringer.

Berechnen wir zum Vergleiche die hier gewählte Konstante aus den in meiner erst citierten Arbeit angegebenen Gleichgewichten bei größeren Konzentrationen, so ergeben sich diese Werte zu:

$1.0 \cdot 10^{-3}$ (Chlorid)	$0.9 \cdot 10^{-3}$ (Nitrat)
$3.4 \cdot 10^{-3}$ „	$1.6 \cdot 10^{-3}$ „
$1.5 \cdot 10^{-3}$ „	$2.9 \cdot 10^{-3}$ „
$3.6 \cdot 10^{-3}$ „	$1.0 \cdot 10^{-3}$ (Sulfat)
$4.0 \cdot 10^{-3}$ „	$0.5 \cdot 10^{-3}$ „

(Mittel $2 \cdot 10^{-3}$).

In den ersten Konstanten zeigen die relativ schwächer dissoziierten Sulfate höhere Werte, und im selben Sinne weicht das Mittel der den früheren Versuchen entstammenden Konstanten von dem anderen Mittel ab, was man hier auf die geringere Dissoziation wegen der höheren Salzkonzentrationen zurückführen kann. Es erscheint daher nicht unberechtigt, die kleinsten Werte, also etwa 1.10^{-3} , das Mittel der Chloridwerte, als die wahre Konstante dieses Ionengleichgewichts anzusprechen, da die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz mit steigender Konzentration wachsen.

Eine quantitative Erklärung für diese Vorgänge ist deswegen sehr erschwert, weil unsere Kenntnisse von den Verhältnissen ternärer Elektrolyte in Lösungen sehr mangelhafte sind.

Zu einer interessanten Beziehung zwischen der hier berechneten Konstanten und der Löslichkeit des Manganhydroxyds in Wasser gelangt man durch die folgende Überlegung, die in völlig analoger Weise von LOVÉN¹ bereits angestellt worden ist. In einer gesättigten, wässerigen Lösung von Manganhydroxyd ist die Anzahl der Manganionen gleich der Hälfte der Hydroxylionen. Bedeutet die Konzentration der Manganionen c , so ist die der Hydroxylionen $2c$.

$$[\text{Mn}^{++}].[\text{OH}']^2 = c(2c)^2,$$

$$[\text{NH}_4^+][\text{OH}'] = k_1[\text{NH}_3],$$

$$[\text{OH}'] = \frac{k_1[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]},$$

$$[\text{Mn}^{++}] \left(\frac{k_1[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)^2 = 4c^3 \text{ (Löslichkeitsprodukt nach OSTWALD).}^2$$

Daraus folgt c , die von uns gesuchte Löslichkeit des Manganhydroxyds

$$c = \sqrt[3]{[\text{Mn}^{++}] \left(\frac{k_1[\text{NH}_3]}{2[\text{NH}_4^+]} \right)^2}.$$

Hierin bedeutet k_1 die Dissoziationskonstante des Ammoniaks, wofür nach BREDIG³ 0.000023 gesetzt werden kann. Dann berechnet

¹ l. c.

² $4c^3 = k_2 = K.k_1^2$ drückt die Beziehung zu der oben benutzten Konstante K aus, also $c = \sqrt[3]{\frac{K.k_1^2}{4}}$.

³ Zeitschr. phys. Chem. 13, 289.

sich die Löslichkeit aus dem obigen Ausdruck zu $0.6 \cdot 10^{-4}$, unter Benutzung des obigen Mittels $K=1.6 \cdot 10^{-3}$. Die Löslichkeit des Manganhydroxyds ist bereits auf Grund ganz anderer Überlegungen von BODLÄNDER¹ berechnet worden und hat die Zahl $1.25 \cdot 10^{-4}$ ergeben. Dieser Wert stimmt in der Größenordnung mit dem meinigen so vorzüglich überein, wie man bei ihrer heterogenen Herkunft nur irgend erwarten kann, zumal wenn man die große Inkonstanz der von mir beobachteten Zahlen in Betracht zieht. Auch soll daran erinnert werden, daß meine Versuchstemperaturen nur die Konstanz der Zimmertemperatur besaßen. Ich beabsichtige, die Erscheinungen, welche ich hier bei Manganhydroxyd beschrieben habe, bei analogen Hydroxyden weiter zu verfolgen.

Bei Ausführung dieser Arbeit hat mich Herr Professor ABEGG aufs liebenswürdigste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 66.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1899.

Zur Kenntniss der komplexen anorganischen Säuren.

Von

F. KEHRMANN.

VIII. Abhandlung.

Über Arsenduodeciwolframsäure, Arsenluteowolframsäure und ihre Spaltungsprodukte.

Nach gemeinsam mit Herrn E. RÜTTIMANN ausgeführten Versuchen.

In der letzten Mitteilung über komplexe Säuren¹ hat der eine von uns erwähnt, daß unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen die Darstellung eines Ammonsalzes der Arsenduodeciwolframsäure gelingt.

Wir haben diese Beobachtung weiter verfolgt, das betr. Ammonsalz analysiert und dessen vermittelt Alkalikarbonaten entstehendes Spaltungsprodukt studiert. Dabei hat sich ergeben, daß die Arsenduodeciwolframate existenzfähig, und, abgesehen von geringerer Beständigkeit, namentlich der freien Säure, den Phosphorduodeciwolframat in jeder Beziehung analog sind. Ferner hat das erneute Studium der durch Kochen von Natriumwolframat mit syrupdicker Arsensäure entstehenden Luteowolframate, wie bereits früher angedeutet² die Formel $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq.}$ mit aller Sicherheit festgestellt, und ferner ergeben, daß die Spaltung dieser Salzreihe durch Alkalikarbonate genau ebenso verläuft, wie die früher studierte analoge Zersetzung der Phosphorluteowolframate und Phosphorluteomolybdate. Hiermit sind die letzten Unsicherheiten auf diesem Gebiete bezüglich der Zusammensetzung einiger der Salzreihen, welche

¹ Z. anorg. Chem. 7, 420 unten.

² l. c. S. 408.

von mir und meinen Mitarbeitern untersucht worden sind, beseitigt. Wir betrachten daher die Versuche über diejenigen komplexen Säuren und Salzreihen, welche einerseits aus Phosphorsäure und Arsensäure, andererseits aus Wolframsäure und Molybdänsäure erhalten wurden, als vorläufig abgeschlossen und beabsichtigen nunmehr die Siliko- und Borowolframate, welche von MARIGNAC und von KLEIN eingehend erforscht zu sein scheinen, etwas näher ins Auge zu fassen.

Experimenteller Teil.

I. Über Arsenduodeciwolframsäure.

Nach einer Reihe von orientierenden Versuchen zur Darstellung des früher erwähnten Ammonsalzes sind wir zum folgenden Verfahren gelangt, welches bezüglich Ausbeute und Reinheit sehr befriedigende Resultate liefert.

Eine konzentrierte wässerige Lösung von 8 Mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{aq}$ wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Arsensäure H_3AsO_4 vermischt. Hierzu fügt man tropfenweise unter Umrühren verdünnte Salzsäure, wobei sich der momentan entstehende Niederschlag von Wolframsäurehydrat schnell löst. Man fährt mit dem Zusatz der Salzsäure fort bis zum Eintritt stark saurer Reaktion, vermischt die abgekühlte Flüssigkeit, eventuell nach vorheriger Filtration mit ziemlich viel reinem, festem Chlorammonium und erhitzt unter Umschütteln langsam bis zum Sieden. Nach kurzer Zeit trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit und scheidet bald einen dichten schweren weissen krystallinischen Niederschlag ab. Man läßt absitzen, entfernt die darüber stehende Flüssigkeit durch Dekantation und wäscht zunächst wiederholt mit einer freien Salzsäure enthaltenden wässerigen Salmiaklösung, ebenfalls unter Dekantation aus. Dann bringt man den Niederschlag auf ein Saugfilter und wäscht mit kleinen Mengen Wasser möglichst vollständig aus. Das so dargestellte Salz bildet ein blendend weisses, schweres mikrokrySTALLINISCHES Pulver vom Aussehen der analogen Phosphorverbindung. Von dieser unterscheidet es sich hauptsächlich durch seine bedeutendere Wasserlöslichkeit, worauf man beim Auswaschen Rücksicht zu nehmen hat. Zur Analyse wurde es im Exiccator über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Letztere wurde in der Weise ausgeführt, dafs in getrennten Portionen: erstens durch Erhitzen auf Rotglut bis zu konstantem Gewicht die Wolframsäure, zweitens

durch Auflösen in Natronlauge in einer Platinschale, Versetzen mit genügend Chlorammonium und doppelte Fällung mit Magnesia-mischung die Arsensäure und endlich durch Destillation mit Natronlauge und Titration das Ammoniak bestimmt wurde. Das Wasser ergab sich alsdann aus dem Glühverlust minus Ammoniak und Arsensäure. Es zeigt sich, daß die geglühte WO_3 nur eine Spur Arsensäure enthielt. Dieselbe wurde bestimmt und in Rechnung gezogen, ohne indessen das Resultat wesentlich zu beeinflussen.

A. Bestimmung
des Atomverhältnisses der beiden Säureanhydride.

- I. 1.5682 g wasserhaltiges Ammonsalz gaben nach dem Glühen
1.4122 g WO_3 ,
2.6102 g desselben Salzes gaben 0.1340 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ entsprechend
0.0994 g As_2O_5 .
- II. 1.6294 g wasserh. Salz gaben 1.4624 WO_3 ,
3.0752 g desselben „ 0.1552 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, entspr. 0.1151 As_2O_5 .
- III. 2.0558 g wasserh. Salz „ 1.8500 $\text{WO}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$. Hierin wurden
0.0078 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ entspr. 0.0057 As_2O_5 und
1.8443 g WO_3 gefunden,
3.2698 g wasserh. Salz gaben 0.1652 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, entspr. 0.1225 As_2O_5 .

Hieraus berechnet sich

aus Analyse	I. $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 23.49$,
„ „ „	II. „ „ = 1 : 24.—,
„ „ „	III. „ „ = 1 : 23.61,

was einem Verhältnis von 1 $\text{As}_2\text{O}_5 : 24\text{WO}_3$ genügend genau entspricht.

B. Bestimmung des Ammoniaks.

- I. 2.2974 g gaben 0.03673 $\text{NH}_3 = 1.60\%$,
- II. 1.8192 g „ 0.03050 $\text{NH}_3 = 1.62\%$,

Berechnet für $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 = 1.65\%$.

Das beschriebene Ammoniumsalz entspricht also in Eigenschaften und Zusammensetzung der bisher unbekannten Arsenduodeciwolframsäure.

Wir haben natürlich den Versuch gemacht, diese daraus darzustellen und zwar nach der Methode, welche DEBRAY mit Erfolg zur Darstellung der Phosphorduodecimolybdänsäure aus ihrem Ammonsalz benutzt hat.

In der That löste sich das arsenduodeciwolframsaure Ammon durch Erwärmen mit Königswasser auf dem Wasserbade nach einiger Zeit teilweise, aber nie vollständig, auch nicht bei länger fortgesetzter Einwirkung, auf. Die von dem Ungelösten abfiltrierte Flüssigkeit

enthielt zweifelsohne die freie Duodecensäure in ziemlicher Menge, da sie mit Chlorammonium sofort das unlösliche Ammonsalz abschied, jedoch ist es uns leider noch nicht gelungen, die Säure krystallisiert zu erhalten, da sich die Lösung beim Eindampfen unter Ausscheidung von Wolframsäurehydrat total zersetzte. Auch die Darstellung des Baryum-, Kalium- und Natriumsalzes ist uns bisher nicht befriedigend geglückt, obwohl wir Andeutungen von deren Existenzfähigkeit erhalten haben.

II. Spaltung der Arsenduodeciwolframsäure durch Ammonkarbonat.

Um direkte Beweise für die vorausgesetzte Analogie des beschriebenen Ammonsalzes mit phosphorduodeciwolframsaurem Ammon zu erhalten, wurde die Einwirkung von Ammonkarbonat auf dasselbe untersucht. Dieselbe verläuft nun genau entsprechend der Einwirkung desselben Salzes auf die genannte Phosphorverbindung. Es entstehen Salze der Reihe: $7R_2O.As_2O_5.22WO_3 + aq$, in jeder Beziehung ähnlich und vielfach isomorph mit den früher¹ beschriebenen Salzen $7R_2O.P_2O_5.22WO_3 + aq$.

Überschüssige Mineralsäuren zerstören leicht das Molekül dieser in wässriger Lösung recht beständigen Salze, indem neue Verbindungen entstehen, unter denselben wahrscheinlich Salze der Säure $3H_2O.As_2O_5.21WO_3 + aq$, jedoch konnten diese Substanzen in Anbetracht ihrer grossen Veränderlichkeit beim Umkrystallisieren bisher nicht befriedigend charakterisiert werden.

20 g Duodeciszusatz wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, zum gelinden Sieden erhitzt und tropfenweise eine 5%ige Lösung von Ammonkarbonat hinzugefügt, bis der Niederschlag bis auf einen kleinen Rest gelöst war. Hierauf wurden 5 g krystallisiertes Chlorbaryum hinzugefügt, von dem unbedeutenden flockigen Niederschlag von Baryumwolframat abfiltriert und das wasserklare Filtrat abgekühlt. In demselben bildete sich schnell eine reichliche Krystallisation des neuen Baryumsalzes in Form grosser, aus kleinen glänzend-weißen Oktaëdern zusammengesetzter Doppelpyramiden. Um diese vollständig von dem darin in isomorpher Mischung enthaltenden Ammonsalz zu befreien, wurde sie viermal wiederholt in heissem Wasser gelöst und mit festem $BaCl_2$ ausgesalzen. Schliesslich wurde das Salz nochmals, nach vorheriger Entfernung der Mutterlauge, aus

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2334.

heißem Wasser umkrystallisiert, abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kleinen Quantitäten kalten Wassers ausgewaschen. Ein so dargestelltes Präparat diene in lufttrockenem Zustande zur Analyse.

Die Baryumbestimmung konnte in der früher beschriebenen Weise¹ durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali und Wiegen als Sulfat mit sehr befriedigenden Resultat ausgeführt werden; dagegen gelang es nicht, in der von BaCO_3 abfiltrierten alkalischen Lösung die Arsensäure zu bestimmen, da sich das Arsen während des Schmelzens teilweise mit dem Tiegel legierte, teilweise verflüchtigte, so daß viel zu wenig erhalten wurde. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen. Aus der wässerigen Lösung des Ba-Salzes wurde mittels verdünnter Schwefelsäure das Ba möglichst genau ausgefällt und eventuell nach vorherigem Verschmelzen mit kohlensaurem Natronkali als Sulfat bestimmt. Das die Zersetzungsprodukte der 22 Arsenwolframsäure enthaltende Filtrat wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Natronlauge in Lösung gebracht und darin das Arsen in bekannter Weise als Pyroarseniat bestimmt. So wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 4.4010 g wasserhaltiges Salz gaben durch Erhitzen 3.8209 g Rückstand.
Hierin fanden sich 0.63406 g BaO.
- II. 4.6932 g gaben 4.0724 g Rückstand und darin 0.6816 BaO.
- III. 4.3274 g „ 3.7549 g „ „ „ 0.6229 „
- IV. 5.0610 g „ 4.3927 g „ „ „ 0.7279 „
- V. 5.5978 g „ 4.8613 g „ „ „ 0.8097 „
- VI. 3.7936 g wasserhaltiges Salz, entsprechend 3.2971 wasserfreies gaben 0.11706 As_2O_5 .
- VII. 4.5522 g wasserh. Salz entspr. 3.9497 wasserfreies gaben 0.14089 As_2O_5 .

Berechnet für	Gefunden:						
$7\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
BaO = 16.72	16.59	16.73	16.59	16.58	16.66	—	— %
$\text{As}_2\text{O}_5 = 3.59$	—	—	—	—	—	3.55	3.56 „

Berechnet für	Gefunden:				
die gleiche Formel mit 54 aq:	I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{H}_2\text{O} = 13.17\%$	13.18	13.24	13.22	13.20	13.15 %

Durch doppelte Umsetzung des Baryumsalzes mit Sulfaten lassen sich noch eine Anzahl Salze dieser Reihe erhalten, welche jedoch nicht eingehender untersucht wurden. Dagegen schien es interessant,

¹ l. c. S. 2328.

nachzusehen, ob die Salze der 22. Reihe durch Mineralsäuren in gleicher Weise verändert würden, wie die analogen Phosphorverbindungen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Quantität Ammonsalz der Duodecensäure zunächst durch Behandlung und Ammonkarbonat nach dem beschriebenen Verfahren in das Ammonsalz mit 22WO_3 verwandelt und dessen Lösung bis zur deutlich sauren Reaktion mit verdünnter Salzsäure versetzt. Durch Erhitzen zum Sieden scheidet sich nunmehr in der That ein geringer Niederschlag von schwerlöslichem Duodecimalsalz aus und die davon abfiltrierte Flüssigkeit ergibt auf Zusatz von festem Chlorammonium einen reichlichen weissen, krystallinischen, in reinem Wasser sehr leicht löslichen Niederschlag. Leider zersetzte sich dieses Salz, wahrscheinlich die Verbindung $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3$, jedesmal weitgehend bei wiederholten Versuchen, dieselbe durch Umkrystallisieren zu reinigen, so dafs wir notgedrungen auf deren Studium verzichten mußten.

III. Über Arsenluteowolframsäure.

Diese Verbindung, sowie eine Anzahl von Salzen derselben, sind zuerst von M. FREMERY¹ erhalten und beschrieben, jedoch ganz unrichtig analysiert worden. Bald darauf² hat der eine von uns diese Arbeit mit Rücksicht auf seine Voraussetzung der Analogie der FREMERY'schen Arsenwolframsäure mit der von ihm selbst entdeckten und untersuchten Phosphorluteowolframsäure wiederholt, seine Vermutung bestätigt gefunden und auf Grund von, wie sich später herausstellte, noch immer nicht genügend genauen Analysen, für beide analogen Säuren die Formeln $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{WO}_3 + \text{aq}$ und $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{WO}_3 + \text{aq}$ aufgestellt.

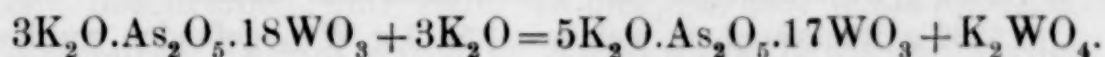
Nachdem nun vor einigen Jahren³ die zweite Bearbeitung der Phosphorluteowolframate, gestützt auf sehr exakte analytische Methoden mit Sicherheit zu der Formel $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq}$ der Säure resp. $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq}$ der Salze geführt hatte, und sich gleichzeitig gezeigt hatte, dafs die Einwirkung von Alkalikarbonaten eine spaltende, und nicht, wie früher angenommen, neutralisierende ist, mußte die Arsenluteowolframsäure zum dritten Male studiert werden, um auch hier mit Hilfe der inzwischen gewonnenen analyti-

¹ Doktor-Dissertation (Freiburg i/B. 1884).

² *Lieb. Ann.* **245**, 49.

³ *Z. anorg. Chem.* **4**, 138.

schen Erfahrung die früher aufgestellte, wahrscheinlich unrichtige Formel zu kontrollieren. Die nachstehend beschriebenen Versuche haben die Frage im vermuteten Sinne zur bestimmten Entscheidung gebracht. Die Arsenluteowolframsäure besitzt die Zusammensetzung „ $3\text{H}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{WO}_3 + \text{aq}$ “ und ihre Spaltung durch Karbonate verläuft nach der Gleichung:

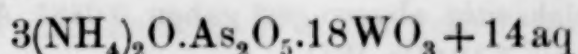


Es besteht also bis ins Einzelne vollkommen Analogie mit der Phosphorluteowolframsäure.

Wir haben uns die zu den Versuchen nötige Arsenluteowolframsäure anfangs nach den Angaben ihres Entdeckers FREMERY dargestellt. Da dieselbe aus uns unbekannt gebliebenen Ursachen bisweilen mißlang, haben wir nach einer zuverlässigeren Methode gesucht und dieselbe in der Einwirkung überschüssiger konzentrierter Arsensäurelösung auf gewöhnliches Natriumwolframat gefunden, d. i. ganz entsprechend der Darstellung der Phosphorluteowolframsäure aus demselben Salz und wässriger Phosphorsäure.

100 g krystallisiertes Natriumwolframat wurden in der gerade ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, portionsweise mit syrupdicker Arsensäurelösung versetzt, bis die Flüssigkeit stark saure Reaktion und gelbliche Farbe zeigt und nun nach nochmaligem Zusatz von etwa halb soviel Arsensäure als bereits vorhanden, so lange unter Erneuerung des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt, bis die Intensität der bald entstehenden citronengelben Farbe sich nicht weiter veränderte. Darauf wurde mit festem Chlorammonium das Ammonsalz so gut wie vollständig ausgesalzen, abgesaugt, in reinem Wasser gelöst und das Aussalzen und Wiederauflösen im Ganzen vier Mal wiederholt. Schliesslich wurde der Krystallbrei in der eben ausreichenden Menge Wasser heiss gelöst, filtriert, erkalten gelassen und die ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert.

So wurden dicke trikline citronengelbe prismatische Krystalle erhalten, welche in kaltem Wasser sehr löslich sind und dem Resultat der Analyse zufolge die Formel:



besitzen.

Die Bestimmung von Wolframsäure und Arsensäure, sowie von Ammoniak wurde in der beim arsenduodeciwolframsaurem Ammon beschriebenen Art ausgeführt. Um die arsensaure Ammonmagnesia

zur Wägung zu bringen, wurde der doppelt gefällte Niederschlag nach dem Auswaschen auf dem Filter in ganz verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand gegläht und als Magnesiumpyroarseniat gewogen. So wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 1.7802 g wasserhaltiges Salz gaben nach dem Glühen
 1.5732 g Rückstand, in welchem 1.5517 g WO_3 gefunden wurden.
 2.9278 g desselben Salzes, gleichzeitig abgewogen, gaben
 0.1457 g As_2O_5 .
 II. 1.3378 g wasserh. Salz gaben 1.1814 g Rückstand und 1.1691 WO_3 ,
 1.7810 g desselben „ „ gleichzeitig abgewogen
 0.8814 g As_2O_5 .

Hieraus folgt aus I. das Atomverhältnis $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 17.37$,
 „ II. „ „ „ $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 17.66$,
 Zahlen, welche entschieden für das Verhältniß $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 18$
 sprechen. Dasselbe ergibt sich indessen etwas genauer aus der Analyse der freien Säure.

- III. 1.5622 g wasserhaltiges Salz gaben 0.03248 NH_3 .
 IV. 0.7422 „ „ „ „ 0.01538 NH_3 .

Berechnet für	Gefunden:	
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.
$\text{NH}_3 = 2.12$	$\text{NH}_3 = 2.07$	2.07 %.

Um zunächst das Verhältniß von $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3$ womöglich noch genauer festzustellen, wurde die freie Säure dargestellt und analysiert. Zu diesem Zwecke wurden 50 g Ammoniumsalz mit Königswasser auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das Aufhören der Gasentwicklung die Zerstörung des Ammoniaks anzeigte und so oft wiederholt nach erneutem Wasserzusatz zur Trockne verdampft, bis sämtliche flüchtige Säure entfernt war. Der krystallinische Rückstand wurde dann zwei Mal aus ganz wenig Wasser umkrystallisiert. So wurden aus sechsseitigen Täfelchen bestehende citronengelbe, in Wasser äußerst lösliche Krystallkrusten erhalten, welche in lufttrockenem Zustande analysiert wurden und zwar nach der gleichen Methode wie das Ammoniumsalz.

- I. 0.9938 g gaben 0.8235 g WO_3 ,
 1.8878 g gleichzeitig abgewogen gaben 0.0881 As_2O_5 .
 II. 1.3674 g gaben 1.1246 g WO_3 ,
 2.4942 g gleichzeitig abgewogen gaben 0.1165 As_2O_5 .

Aus Analyse I folgt $\text{H}_3\text{AsO}_4 : \text{WO}_3 = 1 : 8.82$,
 „ „ II „ $\text{H}_3\text{AsO}_4 : \text{WO}_3 = 1 : 8.77$,
 also ziemlich genau $\text{H}_3\text{AsO}_4 : \text{WO}_3 = 1 : 9$.

Um endlich noch in einem Falle das Verhältniss zwischen Arsensäure und Base möglichst genau festzustellen, wurde das Kaliumsalz dargestellt und analysiert. Die wässrige Lösung der freien Säure oder des Ammonsalzes wurde vier Mal wiederholt mit Chlorkalium ausgesalzen und das alsdann von Ammoniakgehalt befreite Kaliumsalz zwei Mal aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Dasselbe ist bereits früher¹ beschrieben und seine Isomorphie mit dem phosphorluteowolframsauren Kalium durch C. STUHLMANN bewiesen worden.

Die Analyse wurde nach der früher² genau beschriebenen Methode mit Hilfe von Chinolinchlorhydrat ausgeführt und das Kalium als Chlorid gewogen. Die Bestimmung der Arsensäure und des Krystallwassers konnte in diesem Falle in ein und derselben Portion durch gelindes Glühen bis zur Gewichtskonstanz, Behandeln des Rückstandes mit Natronlauge und Fällen mit Magnesiamixtur ausgeführt werden, wobei die Arsensäure als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung kam.

- I. 4.7901 g wasserhaltiges Salz gaben 4.5328 Glührückstand, in welchem 0.2274 As_2O_5 gefunden wurden.
- II. 4.2738 g gaben 4.0416 Glührückstand und 0.20314 As_2O_5 .
- III. 2.7206 g wasserhaltiges Salz, entsprechend 2.5755 g wasserfreiem, gaben 0.2372 g KCl, entsprechend 0.14965 K_2O .
- IV. 2.7940 g entsprechend 2.6427 wasserfreiem, gaben 0.1616 K_2O .

Berechnet für die Formel	Gefunden:			
$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.	III.	IV.
$\text{H}_2\text{O} = 5.01$	5.37	5.19	5.33	5.41 %
$\text{K}_2\text{O} = 5.71$	—	—	5.50	5.78 „
$\text{As}_2\text{O}_5 = 4.65$	4.74	4.75	—	— „

Vorstehende Analysen geben im Mittel $\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 = 2.91 : 1$, was in Anbetracht des Umstandes, daß die Arsensäurebestimmungen durchweg etwas zu hoch ausfallen, genügend genau $= 3 : 1$ ist.

IV. Spaltung der Arsenluteowolframate durch die Karbonate der Alkalien.

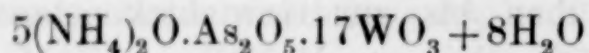
1. Spaltung des Ammonsalzes durch Ammonkarbonat.

Ungefähr 30 g des reinen krystallisierten gelben Ammoniumsalzes wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und tropfenweise eine konzentrierte wässrige Lösung von Ammonkarbonat hinzugefügt.

¹ *Lieb. Ann.* 245, 54.

² *Z. anorg. Chem.* 4, 142.

Nach Zusatz der ersten Tropfen beginnt eine Ausscheidung glitzernder, weißer Kryställchen, der Menge sich durch erneuten Zusatz stetig vergrößert, während sich die gelbe Mutterlauge mehr und mehr entfärbt. Sobald dieselbe nahezu farblos geworden, unterbricht man den Prozeß, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit ganz kleinen Mengen eiskalten Wassers. Die Mutterlauge wurde auf ein bestimmtes Volum gebracht, um darin das Verhältnis der Arsensäure zur Wolframsäure zu bestimmen, und die Krystalle einmal aus Wasser von höchstens 80—90° umkrystallisiert. Längeres Kochen zerstört die Verbindung, indem sich Ammoniak entwickelt. So wurden dicke, glänzendweiße, halbdurchsichtige Krystalle erhalten, deren Analyse zu der Formel



führte

- I. 2.3894 g gaben 1.9968 WO_3 .
- II. 2.7508 g „ 2.3153 WO_3 .
- III. 2.4536 g „ 0.1630 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ entsprechend, 0.12093 As_2O_5 .
- IV. 2.3468 g „ 0.1596 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ „ „ 0.11841 As_2O_5 .

Hieraus folgt aus I. und III. $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : 1 : 16.80$,
 „ II. „ IV. $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : 1 : 16.55$.

Mit Rücksicht auf die Thatsache, daß die Arsenbestimmung etwas zu hoch ausfällt, erscheint das Verhältnis $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : 1 : 17$ genügend sicher bestimmt.

Bestimmung des Ammoniaks.

- I. 1.0994 g gaben 0.04128 NH_3 .
- II. 1.3908 g „ 0.05153 NH_3 .

Berechnet für	Gefunden:	
$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	I.	II.
$\text{NH}_3 = 3.72\%$	$\text{NH}_3 = 3.75$	3.71%

Da in dem neuen durch Spaltung entstandenen Ammoniumsalz das Verhältnis zwischen Arsensäure und Wolframsäure zu Gunsten der ersteren geändert ist, so muß in der von der Darstellung herührenden Mutterlauge die Sache gerade umgekehrt liegen, was die Analyse auch bestätigte. In einem quantitativ durchgeführten Spaltungsversuch wurden aus 28 g Luteoammonsalz 24 g des vorstehend beschriebenen Salzes mit 17WO_3 und 150 ccm Mutterlauge erhalten. Letztere wurde in zwei gleiche Teile geteilt, in der einen Hälfte die Wolframsäure und in der zweiten die Arsensäure bestimmt. Es

ergab sich das Verhältnis $\text{WO}_3:\text{As}_2\text{O}_5 = 22:1$. Der verhältnismäßig hohe Gehalt an Arsensäure erklärt sich durch die Löslichkeit des Salzes mit 17WO_3 . Immerhin ist damit auf einem unabhängigen Wege nochmals bewiesen, daß der Vorgang eine Spaltung ist, und daß das Hauptprodukt derselben reicher an Arsensäure ist, wie die Stammsubstanz.

V. Spaltung des Kaliumsalzes durch Kaliumbikarbonat.

Dieselbe wird gerade so ausgeführt und verläuft ganz analog der Spaltung des Ammonsalzes.

Das K-Salz $5\text{H}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.17\text{WO}_3 + 22\text{aq}$ bildet nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, wobei es keine Zersetzung erleidet, atlasglänzende, schneeweiße Blättchen, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind. Zur Bestimmung des Kaliums diene die Fällung der komplexen Säure mittels Chinolinacetat nach der früher beschriebenen Methode. Wasser und Arsensäure konnten in ein und derselben Portion aus dem Glühverlust und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt werden.

- I. 1.4324 g gaben 1.3234 Glührückstand und darin 0.0898 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.06663 As_2O_5 .
- II. 1.6406 g gaben 1.5140 Glührückstand und darin 0.1012 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.07508 As_2O_5 .
- III. 1.7416 g wasserhaltiges Salz, entsprechend 1.6078 wasserfreies, gaben 0.2570 g KCl , entsprechend 0.16213 K_2O .
- IV. 1.1098 g wasserhaltiges Salz, entsprechend 1.0244 wasserfreies, gaben 0.1656 g KCl , entsprechend 0.10447 K_2O .

Aus Analyse I. und II. folgt $\text{K}_2\text{O}:\text{As}_2\text{O}_5 = 4.93:1$.

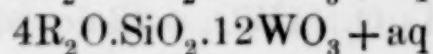
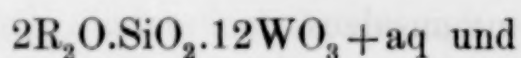
„ „ II. „ IV. „ $\text{K}_2\text{O}:\text{As}_2\text{O}_5 = 5.10:1$.

Berechnet für die Formel	Gefunden:			
$5\text{K}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.17\text{WO}_3:$	I.	II.	III.	IV.
$\text{K}_2\text{O} = 10.12\%$	—	—	10.08	10.19%
$\text{As}_2\text{O}_5 = 4.95\%$	5.03	4.96	—	— „
Berechnet für $22\text{H}_2\text{O}:$	Gef. Glühverlust im Mittel:			
$\text{H}_2\text{O} = 7.85\%$	$\text{H}_2\text{O} = 7.69\%$			

Ein wichtiges Ergebnis des Studiums der verschiedenen Phosphor- und Arsenwolframsäuren ist die Erfahrung, daß die möglichst gemäßigste Einwirkung von Alkalikarbonaten auf die sauer reagierenden normalen Salze dieser Säuren regelmäÙig zu einer Spaltung des Moleküls führt, indem eine prozentuell nur sehr wenig an Phosphorsäure resp. Arsensäure reichere Salzreihe neben ganz wenig Wol-

framiat entsteht. Bei oberflächlicher Untersuchung präsentierte sich der betreffende Vorgang ganz wie die Überführung eines sauren Salzes in ein zugehöriges neutrales. Nur eine sehr ins einzelne gehende Erforschung war im stande, den wirklichen Sachverhalt hervortreten zu lassen.

Diese Verhältnisse lassen es jetzt ratsam erscheinen, die von MARIGNAC entdeckten Silikoduodeciwolframate einem erneuten Studium zu unterwerfen, insbesondere mit Rücksicht darauf, daß zwei Salzreihen dieser Säure von den resp. Formeln:



existieren sollen.

Möglicherweise liegt hier die Sache ebenfalls nicht so einfach, und daß an Basis reichere Salz ist in Wahrheit ein Spaltungsprodukt des anderen von höherem Gehalt an Kieselsäure. Ob diese Vermutung begründet ist, werden darauf hinzielende Versuche ergeben müssen.

Genf, Universitätslaboratorium, August 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1899.

Die titrimetrische Bestimmung des Cers.

Von

PHILIP E. BROWNING.¹

Vor einigen vierzig Jahren² veröffentlichte BUNSEN eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des beim Glühen von Ceroxalat entstehenden Oxyds, welche darin bestand, daß er dies letztere mit Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium behandelte und dann das freigemachte Jod titrimetrisch bestimmte. Diese Methode soll hier kurz angegeben werden, wie sie sich im Original vorfindet: „Man wägt . . . die zu untersuchende Substanz in einem langhalsigen, gegen 10 bis 15 ccm fassenden Glaskölbchen ab, fügt einige Stückchen reines Jodkalium hinzu, zieht den Hals des Kölbchens vor der Glasbläserlampe zu einer engeren Öffnung aus, füllt dasselbe bis nahe an die Halsverengung mit chlorfreier und eisenchloridfreier Salzsäure, fügt ein Körnchen kohlensaures Natron hinzu, um die letzten Anteile Luft durch Kohlensäure zu verdrängen, schmilzt das Kölbchen vor der Lampe zu, erhitzt es im Wasserbade bis zur völligen Lösung der Cerverbindung, und bestimmt durch jodometrische Analyse den ausgeschiedenen Jodgehalt“. Das wasserfreie Dioxyd, welches man durch Glühen des Oxalats oder Hydrats erhält, wird von Säuren nur sehr langsam angegriffen, besonders wenn es rein ist.³ Aus diesem Grunde ist die von BUNSEN vorgeschlagene Methode die einzig brauchbare zu einer genaueren titrimetrischen Analyse des geglühten Dioxyds geblieben.

Zwei verschiedene Proben von Cerdioxyd wurden in der folgenden Weise dargestellt: Rohes Cerchlorid wurde in konzentrierter Lösung mit gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung behandelt,⁴ um

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Ann. Chem. Pharm.* 105, 49.

³ ROSE: *Handbuch der analytischen Chemie* 1, 219.

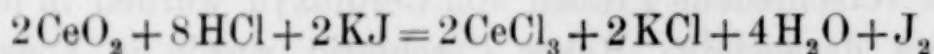
⁴ DENNIS und MAGEE, *Z. anorg. Chem.* 3, 260.

das Eisen zu entfernen. Das Chlorid wurde dann wieder in Wasser gelöst und mit überschüssigem Kaliumhydroxyd versetzt; sodann wurde durch das Reaktionsgemisch Chlor hindurchgeleitet, bis der Niederschlag eine deutliche Orangefarbe annahm und die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Chlor zeigte.¹ Diese Operation wurde solange wiederholt, bis der Niederschlag nach dem Lösen in Säuren im Spektroskop nicht mehr die Didymbanden erkennen liefs. Dann löste man den ganzen Niederschlag von Dioxyd in Salzsäure und fällte das Ceroxalat durch einen grofsen Überschufs von Ammonoxalat aus. Das gefällte Oxalat wurde mit heifsem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Salz- und Oxalsäure reagierte und dann wurde es durch Glühen in Dioxyd verwandelt. — Eine weitere Portion des Ceroxyds wurde später dargestellt durch Fällern einer reinen Cerchloridlösung mit Ammonoxalat und Auswaschen und Verglühen des Niederschlages. In allen drei Fällen hatte das Dioxyd eine helle Chamoisfarbe und die drei verschiedenen Proben gaben übereinstimmende Resultate.

Modifikation der BUNSEN'schen Methode

(mit G. A. HANFORD und F. J. MALL.)

Abgewogene Mengen von reinem Cerdioxyd wurden in einen ca. 100 ccm fassenden Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel gebracht und mit 1 g jodatfreiem Jodid und einigen Tropfen Wasser zur Lösung des letzteren versetzt. Hierdurch wurde fünf Minuten lang ein Kohlensäurestrom durch den Kolben geleitet, um die Luft zu vertreiben und dann 10 ccm reine konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Aufsetzen des Stopfens erhitzte man den Kolben vorsichtig eine Stunde lang in Dampf, bis das Dioxyd vollkommen gelöst war und die entsprechende Jodmenge freigemacht hatte. Nach dem Abkühlen (um beim Entfernen des Stopfens keine Verluste an Jod herbeizuführen) wurde der Inhalt des Kolbens mit ungefähr 400 ccm Wasser verdünnt und mit Thiosulfat von bekanntem Gehalt titriert, um die Menge des nach der bekannten Gleichung:



freigemachten Jods zu bestimmen.

In den benutzten Kolben wurden einige blinde Versuche ohne Zusatz von Cerdioxyd ausgeführt, um festzustellen, wieviel Jod unter

¹ MOSANDER, *Phil. Mag.* 28, 241; DENNIS, *Z. anorg. Chem.* 7, 252.

diesen Umständen freigemacht wurde. Es ergab sich dabei übereinstimmend eine Menge, die 0.04 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung äquivalent war; dieser Betrag wurde dann bei allen Bestimmungen als Korrektur angebracht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Angewandtes CeO ₂ g	Gefundenes CeO ₂ g	Fehler g
1	0.1000	0.0994	− 0.0006
2	0.1032	0.1034	+ 0.0002
3	0.1016	0.1017	+ 0.0001
4	0.1054	0.1041	− 0.0013
5	0.2010	0.2021	+ 0.0011
6	0.1104	0.1109	+ 0.0005
7	0.1914	0.1907	− 0.0007
8	0.1604	0.1603	− 0.0001
9	0.2146	0.2145	− 0.0001
10	0.1108	0.1099	− 0.0009
11	0.1346	0.1347	+ 0.0001
12	0.1540	0.1534	− 0.0006
13	0.1976	0.1968	− 0.0008
14	0.1230	0.1240	+ 0.0010
15	0.1199	0.1201	+ 0.0003
16	0.1524	0.1528	+ 0.0004
17	0.1212	0.1211	− 0.0001
18	0.1528	0.1543	+ 0.0015

Um eine weitere Kontrolle über die Genauigkeit dieser Methode zu erhalten, wurden abgewogene Mengen des Cerdioxyds in einem Destillationsapparat, wie er bereits in früheren Mitteilungen ausführlich beschrieben ist, in der folgenden Weise behandelt. Ein Vorr-Kolben, der als Destillationsgefäß diente, war mit dem Gas-eintrittsrohr einer DREXEL'schen Waschflasche verbunden, welche zur Aufnahme des Destiliates diente und deren Austrittsrohr mit den WILL-VARRENTRAPP'schen Absorptionskugeln versehen. Der Destillationskolben wurde mit dem Cerdioxyde, ca. 15 ccm Wasser, 1 g Jodkalium und 10 ccm konzentrierter reiner Salzsäure beschickt. In die Waschflasche wurden 100 ccm Wasser und 2—3 g Jodkalium gegeben, während die Absorptionskugeln mit einer verdünnten Jodkaliumlösung gefüllt wurden. Vor dem Zusatz der Salzsäure leitete man durch den ganzen Apparat einige Minuten lang einen Strom

von Kohlensäure. Nachdem man dann die Säure hatte zufließen lassen, wurde die Flüssigkeit unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure¹ so lange im Sieden erhalten, bis das Volumen nur noch 15 ccm betrug; das freie Jod war dann fast vollständig aus dem Kolben in die Waschflasche überdestilliert. Hierauf ließ man den Apparat abkühlen.

Das Jod in der Waschflasche wurde direkt mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmt; die noch in der Retorte zurückgebliebene Menge wurde auf dieselbe Weise nach dem Verdünnen mit 400 ccm Wasser gemessen; sie betrug nur selten mehr als einige Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung.

Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr.	Angewandtes CeO ₃	Gefundenes CeO ₂	Fehler
	g	g	g
1	0.1028	0.1013	−0.0015
2	0.2060	0.2055	−0.0005
3	0.2014	0.2012	−0.0002
4	0.1716	0.1711	−0.0005
5	0.0974	0.0972	−0.0002
6	0.1600	0.1587	−0.0013
7	0.1268	0.1254	−0.0014
8	0.1276	0.1268	−0.0008
9	0.1620	0.1612	−0.0008
10	0.1016	0.1011	−0.0005
11	0.1548	0.1543	−0.0005
12	0.1352	0.1342	−0.0010

Auch bei dieser Versuchsreihe wurden blinde Analysen gemacht, doch zeigte sich, daß eine Korrektur nicht erforderlich war.

Im ersten Stadium der Untersuchung wurde der Versuch gemacht, das freie Jod nach der Neutralisation der Salzsäure mit arseniger Säure zu titrieren; hierbei ergaben sich nun einige merkwürdige, erwähnenswerte Thatsachen.

Bei diesen Versuchen wurde der Inhalt des Kolbens nach dem

¹ Die Kohlensäure wurde im Kipp'schen Apparat aus Marmor und halbverdünnter Salzsäure hergestellt; beide Materialien waren vorher ausgekocht, um die Luft zu entfernen.

Auflösen des Dioxyds in eine DREXEL'sche Waschflasche hineingespült, an deren Einleitungsrohr ein Tropftrichter mit Hahn angeschmolzen war, und an deren Auslassrohr sich die WILL-VARRENTRAPP'schen Absorptionskugeln befanden. In den letzteren war eine Jodkaliumlösung enthalten; durch den Tropftrichter wurde bis zur völligen Neutralisation der Säure eine konzentrierte Kaliumbikarbonatlösung zufließen gelassen. Die vorgelegte Jodkaliumlösung diente dazu, um etwa mechanisch durch die Kohlensäure mit fortgerissenes Jod aufzufangen. Nach der Neutralisation wurde das freie Jod mit einer titrierten Lösung von arseniger Säure gemessen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III.

Nr.	Angewandtes CeO ₂ g	Gefundenes CeO ₂ g	Fehler g
1	0.1000	0.0987	-0.0013
2	0.1005	0.0981	-0.0024
3	0.1030	0.1009	-0.0021
4	0.1500	0.1475	-0.0025
5	0.1030	0.1005	-0.0025
6	0.1010	0.0988	-0.0022
7	0.1510	0.1508	-0.0002
8	0.1530	0.1485	-0.0045
9	0.2045	0.2011	-0.0034
10	0.2000	0.1958	-0.0042
11	0.1334	0.1302	-0.0032
12	0.1354	0.1330	-0.0024
13	0.1312	0.1294	-0.0018
14	0.1308	0.1277	-0.0031
15	0.1060	0.1042	-0.0018
16	0.1602	0.1567	-0.0035
17	0.1504	0.1488	-0.0016

Es ergibt sich aus dieser Tabelle, daß durchschnittlich bei der ganzen Versuchsreihe ein Fehler von ca. 2 % auftritt. Hieraus mußte man zunächst schließen, daß das behandelte Cerdioxyd eine Verunreinigung enthielt; da jedoch die drei verschiedenen, sorgfältig gereinigten Materialproben übereinstimmende Resultate ergaben, so schien es notwendig zu sein, nach einer anderen Erklärung zu suchen. Es waren zwei Möglichkeiten vorhanden: erstens konnte bei der Neutralisation ein Verlust eingetreten sein und zweitens konnte sich unter den Versuchsbedingungen Chlorjod bilden, welches dann bei

der Neutralisation voraussichtlich in Chlorkalium, Jodid und Jodat übergehen mußte, so daß ein Teil des ursprünglich freigemachten Jods bei der Titration nicht in Reaktion trat. Um diese beiden Möglichkeiten experimentell zu prüfen, wurden abgemessene Mengen einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung — deren Jodgehalt ungefähr dem durch 0.1—0.2 g Cerdioxyd freigemachten Jod entsprach — in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen gebracht, mit der üblichen Menge Salzsäure (10 ccm) behandelt und dann in der beschriebenen Weise neutralisiert und titriert, nachdem sie 30 bis 45 Minuten gestanden hatten. Das Ergebnis war sehr interessant und wies darauf hin, daß ein Jodverlust stattfand, der ganz dem bei den Versuchen von Tabelle III auftretenden Verlusten entsprach, und der ursprünglich vorhandenen Jodmenge proportional war. Einige wenige Bestimmungen wurden nun auch in der Weise ausgeführt, daß die in der beschriebenen Weise hergestellte Versuchslösung nicht neutralisiert, und nach dem Verdünnen mit Thiosulfat titriert wurde. Hierbei ergab sich dann ein Fehler, der innerhalb der gewöhnlichen Grenzen der Genauigkeit lag. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.

Titration mit arseniger Säure.

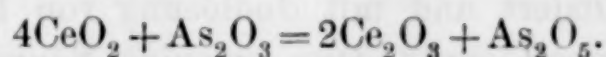
Nr.	Angew. $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung ccm	Gef. $\frac{1}{10}$ -n. Jod ccm	Fehler ccm	Fehler auf CeO ₂ berechnet ccm
1	5.22	5.07	−0.15	−0.0026
2	5.09	4.97	−0.12	−0.0021
3	5.10	4.97	−0.13	−0.0022
4	5.66	5.47	−0.19	−0.0033
5	5.10	4.97	−0.13	−0.0022
6	10.22	9.97	−0.25	−0.0043
7	10.21	9.97	−0.24	−0.0041

Titration mit Natriumthiosulfat.

1	5.00	5.01	+0.01	+0.0002
2	5.00	4.99	−0.01	−0.0002
3	10.00	10.02	+0.02	+0.0003
4	10.08	10.12	+0.04	+0.0007

Die Einwirkung von arseniger Säure auf Cerdioxyd
(mit WM. D. CUTLER).

Der Umstand, daß Cerdioxyd durch Jodwasserstoffsäure reduziert wird, legte den Gedanken nahe, daß es auch möglich sei, diese Reduktion durch arsenige Säure in saurer Lösung zu bewirken und zwar nach der Gleichung:



Es ist bereits erwähnt worden, daß das geglühte Cerdioxyd sich in reinem Zustande nur außerordentlich schwierig in Säuren löst und aus diesem Grunde war es praktisch unmöglich nach dieser Methode irgend welche Resultate zu erzielen. Abgewogene Mengen von Cerdioxyd wurden in einem Erlenmeyerkolben mit einem Überschuß einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von arseniger Säure und 10 ccm Schwefelsäure (1:1) übergossen und so lange gekocht, bis die Säure anfang zu verdampfen; aber auch unter diesen Umständen, war nur eine teilweise Lösung des Oxyds zu erreichen.

Dagegen ist das dunkelbraune Pulver, welches man beim Glühen der aus einer sauren Lösung des rohen Cerchlorids durch Ammonoxalats gefällten und dann sorgfältig ausgewaschenen Oxalate erhält, ziemlich leicht in Säuren löslich¹. MENGEL hat neuerdings nachgewiesen, daß dies Produkt ein Dioxyd des Praseodidymys enthält, welches sich gegen reduzierende Agentien wie das Cerdioxyd verhält. Durch diese Thatsache werden die Resultate, die man bei der Behandlung des geglühten Oxydgemisches mit reduzierenden Agentien erhält, in analytischer Beziehung wertlos; sie sind jedoch interessant für den Vergleich der beiden verwendeten Reduktionsmittel: arsenige Säure und Jodwasserstoffsäure.

Zwei Portionen dieses Oxydgemisches ergaben nach der Destillationsmethode die folgenden Werte, welche mit den MENGEL'schen Resultaten ziemlich gut übereinstimmen.

Nr.	Angewandte Substanz g	Gefundenes Ce + (PrO ₂ ?) g	Berechnet auf 0.1000 g g
1	0.1037	0.0530	0.0511
2	0.1034	0.0538	0.0520

¹ Z. anorg. Chem. 19, 67.

Das Mittel dieser beiden Werte — 0.0515 g — wurde als der Gehalt an Dioxyd in 0,1000 g Material angenommen. Drei sorgfältig abgewogene Proben desselben Materials wurden im Erlenmeyerkolben mit 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von arseniger Säure und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Kaliumbikarbonat neutralisiert und mit Jodlösung von bekanntem Gehalt titriert, um die noch vorhandene arsenige Säure und daraus die verbrauchte Menge derselbe zu bestimmen. Die Resultate sind im folgenden zusammengestellt.

Nr.	Angew. Menge-Subst. g	Gef. Menge CeO ₂ g	CeO ₂ berechnet für 0.1000 g g
1	0.1005	0.0493	0.0491
2	0.1015	0.0494	0.0487
3	0.1005	0.0486	0.0484

Es zeigt sich also, daß die nach dieser Methode erhaltenen Werte um 0.0030 g niedriger sind, als der nach der Joddestillationsmethode für 0.1000 erhaltene Mittelwert; hieraus scheint hervorzugehen, daß die arsenige Säure nicht die vollständige Reduktion von CeO₂ zu Ce₂O₃ bewirkt.

Um diese Verhältnisse auch etwas genauer am reinen Cerdioxyd zu studieren, wurde zunächst eine Lösung mit bekanntem Gehalt an reinem Cerchlorid in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd gefällt, und dann gekocht, um das zuerst gebildete CeO₃ in CeO₂ zu verwandeln. Das gefällte Oxydhydrat filtrierte man ab und wusch es sorgfältig aus, bis das Waschwasser nicht mehr auf Wasserstoffsuperoxyd reagierte. Der feuchte Niederschlag wurde dann in ein Becherglas gespült und mit 1 g Jodkalium und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Bereits in der Kälte löste sich der Niederschlag vollständig auf, worauf das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt wurde.

Die Resultate sind in der Tabelle V zusammengestellt.

(Siehe Tabelle V auf S. 305.)

Eine andere Versuchsreihe wurde derart ausgeführt, daß ein auf die beschriebene Weise hergestelltes Oxydhydrat, mit einer bestimmten Menge einer sauren Lösung von arseniger Säure gekocht

Tabelle V.

Nr.	Angewandtes CeO ₂	Gefundenes CeO ₂	Fehler
	g	g	g
1	0.1142	0.1140	− 0.0002
2	0.1142	0.1147	+ 0.0005
3	0.1142	0.1152	+ 0.0010
4	0.1142	0.1159	+ 0.0017
5	0.1142	0.1152	+ 0.0010
6	0.1142	0.1156	+ 0.0014

wurde, wie bereits für das geglühte Oxyd beschrieben. Die in Tabelle VI zusammengestellte Resultate zeigen, daß ebenso wie bei dem letzteren auch hier eine unvollständige Reduktion durch die arsenige Säure stattfand.

Tabelle VI.

Nr.	Angewandtes CeO ₂	Gefundenes CeO ₂	Fehler
	g	g	g
1	0.0381	0.0370	− 0.0011
2	0.0381	0.0361	− 0.0020
3	0.1142	0.1077	− 0.0064
4	0.1060	0.1002	− 0.0058

Die Bestimmung des Ceroxalats durch Permanganat
(mit LEO A. LYNCH).

STOLBA¹ hat nachgewiesen, daß Ceroxalat ebenso wie Calciumoxalat volumetrisch bestimmt werden kann, indem man den ausgewaschenen Niederschlag von Oxalat in warmem Wasser suspendiert, etwas Schwefelsäure hinzufügt und mit Permanganat titriert. Mit fortschreitender Reaktion verschwindet auch der Niederschlag und das Ende der Titration ist scharf zu erkennen. Derselbe Autor hat auch gefunden, daß Permanganat das Ceroxydul nicht höher oxydiert. Soweit wir konstatieren konnten, hat eine experimentelle Nachprüfung von STOLBA's Angaben auf ihre Korrektheit bisher nicht stattgefunden; um dies nachzuholen, wurden die weiterhin beschriebenen Versuche ausgeführt.

¹ *Sitzungsber. der kgl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften* vom 4. Juli 1879. — *Zeitschr. anal. Chem.* **19**, 194.

Die benutzten Lösungen wurden in der folgenden Weise bereitet und auf ihren Gehalt untersucht:

Die Cerlösungen stellte man durch Auflösen von 10 g reinem Cerchlorid in 1 Liter Wasser her und bestimmte ihren Gehalt durch Fällen abgemessener und gewogener Portionen in schwach saurer Lösung mit Ammonoxalat, Abfiltrieren des Niederschlages, Auswaschen, Glühen und Wägen als Dioxyd (CeO_2). Die Permanganatlösung wurde in der üblichen Weise bereitet; sie wurde eingestellt durch Austitrieren abgewogener Mengen von Ammonoxalat.

Der Wirkungswert der Ammonoxalatlösung wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt.

Zur Analyse wurden aus einer Bürette bestimmte Mengen der Cerlösung abgemessen, mit Wasser auf 100—200 ccm verdünnt und mit einer abgemessenen Menge Ammonoxalat — im Überschuss natürlich — versetzt; um einen recht krystallinen Niederschlag zu erhalten, erwärmte man bei der Fällung.¹

Der Niederschlag wurde über Papier abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen; Filtrat und Waschwasser wurden in einem Erlenmeyerkolben von 1 Liter gesammelt und zur weiteren Verwendung beiseite gesetzt. Der Niederschlag wurde mit 10 ccm heifser Schwefelsäure (1:4) behandelt, welche ihn vollständig löste; war dies nicht sogleich der Fall, so wurde die Flüssigkeit mehrfach durch das Filter gegossen. Lösung und Waschwasser wurden in einem Literkolben gesammelt. — Man verdünnte die ganze Flüssigkeit auf 500 ccm, wärmte auf 70—80° an und titrierte mit Permanganat, bis das Auftreten einer schwachen Rötfröbung das Ende der Oxydation anzeigt. Das Filtrat vom Ceroxalat, welches die überschüssige Oxalsäure enthielt, wurde gleichfalls auf 500 ccm verdünnt, mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) und 1 g Manganosulfat versetzt, und dann mit Permanganat in der beschriebenen Weise titriert. Der Zusatz des Manganosulfats erfolgte, um die störende Wirkung der freien Salzsäure bei der Oxydation der Oxalsäure zu verhindern.² Da eine bestimmte Menge Ammonoxalat angewendet war, so wurde es möglich, nach Abzug der so ermittelten Oxalsäuremenge die Quantität der an das Cer gebundenen Oxalsäure zu finden. Durch diese zuletzt geschilderte Titration des Filtrats ist natürlich eine Kontrolle der durch Titration des Niederschlages

¹ Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurde zum Teil in neutraler, zum Teil in schwach saurer Lösung gefällt.

² GOOCH und PETERS, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 461.

erhaltenen Werte gegeben. Bei den Versuchen 1—6 wurde das Oxalat in neutraler Lösung gefällt; bei den Versuchen 7—10 aber in saurer Lösung. Die Titration des Filtrats bei Versuch 1 war ohne Anwendung von Mangansulfat vorgenommen.

Die in Tabelle VII zusammengestellten Resultate sind geeignet, die Angaben von STOLBA zu stützen.

Tabelle VII.

Nr.	Angew. Menge-Subst. Berechnet als CeCl_3 g	Gefund. Menge. Berechnet als CeCl_3 (aus der Titration des Niederschlages) g	Fehler. Berechnet auf CeCl_3 g	Gefund. Menge. Berechnet auf CeCl_3 (aus der Titration des Filtrates) g	Fehler. Berechnet auf CeCl_3 g
1	0.1091	0.1087	-0.0004	0.1023	-0.0068
2	0.1091	0.1103	+0.0012	—	—
3	0.1091	0.1087	-0.0004	0.1087	-0.0004
4	0.1364	0.1373	+0.0009	0.1391	+0.0027
5	0.1364	0.1367	+0.0003	0.1367	+0.0003
6	0.2182	0.2202	+0.0020	0.2206	+0.0024
7	0.1091	—	—	0.1087	-0.0004
8	0.1519	0.1535	+0.0016	0.1535	+0.0016
9	0.1364	0.1367	+0.0003	0.1367	+0.0003
10	0.2182	0.2183	+0.0001	0.2183	+0.0000

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1899.

Referate.

Allgemeines.

Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck, von O. BLEIER und L. KOHN. (*Monatsh. f. Chem.* 20, 505—539.)

Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente, von ST. MEYER. (*Monatsh. f. Chem.* 20, 369—382.)

Beitrag zur Diffusionstheorie, von E. BOSE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 29, 658—660.)

Die Beurteilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit, von H. M. DAWSON und P. WILLIAMS. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 141—144.)

Über Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden, von M. CENTNERZWER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 29, 715—725.)

Wärmetönungen beim Verdünnen einiger Salzlösungen, von T. P. DUNNINGTON und T. HOGGARD. (*Amer. Chem. Journ.* 22, 207—211.)

Besonders interessant ist die Verdünnungswärme des Calciumnitrats, denn sie ist anfangs ziemlich groß und positiv, wird dann bei fortschreitender Verdünnung immer kleiner, geht durch Null und ist schließlich bei $17\text{H}_2\text{O}$ ziemlich groß negativ, um dann wieder kleiner negativ zu werden.

F. W. Küster.

Bemerkungen über das Energiethorem, von J. E. TREVOR. (*Journ. of physic. Chem.* 3, 339—348.)

Das Minimum der Siedepunktskurve und die Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitspaaren, von J. H. PETTIT. (*Journ. of physic. Chem.* 3, 349—363.)

Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze, von L. KÄHLENBERG. (*Journ. of physic. Chem.* 3, 379—403.)

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik: V. Allmähliche Vereinigung von Knallgas, von M. BODENSTEIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 29, 665—699).

Der mit unermüdlichem Eifer und großem Geschick arbeitende Verf. hat konstatiert, daß die seinerzeit — vor etwa zwei Jahren — einiges Aufsehen erregende Angabe HÉLIER's von den „falschen Gleichgewichten“ bei der Knallgasbildung den Thatsachen nicht entspricht, vielmehr erfolgt der Vorgang der Wasserbildung von etwa 480—570° ganz normal als trimolekulare Reaktion. Im übrigen ist die Oberfläche in erster Linie für die Wasserbildung ausschlaggebend, so daß der Vorgang ein katalytischer ist. — Auf weitere interessante Resultate bezüglich der Explosionstemperatur u. s. w. kann hier nur hingewiesen werden. *F. W. Küster.*

Zur Frage der falschen Gleichgewichte, von P. DUHEM. (*Zeitschr. physik. Chem.* 29, 711—714.)

Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin, von F. A. H. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 29, 577—602.)

Dissoziationsgleichgewicht starker Elektrolyte, von H. EULER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 29, 603—612.)

Die merkwürdige Erscheinung, daß das Massenwirkungsgesetz bei leicht ionisierenden Stoffen nicht zur Beobachtung gelangt, führt der Verf. auf eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten in den fraglichen Lösungen zurück. *F. W. Küster.*

Dissoziationsdruck von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, von P. DUHEM. (*Journ. of physic. Chem.* 3, 364—378.)

Über die Dissoziation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschuß eines der Dissoziationsprodukte, R. WEGSCHEIDER. (*Monatsh. f. Chem.* 20, 307—319.)

Über die Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers, von R. WEGSCHEIDER. (*Monatsh. f. Chem.* 20, 320—335.)

Anorganische Chemie.

Über das Erstarren von Wasserstoff, von J. DEWAR. (*C. R. de l'Acad.* 129, 451—454.)

Über die Hydrolyse des Chlors, von A. A. JAKOWKIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 29, 613—657.)

Durch Anwendung verschiedener physikalisch-chemischer Methoden wurde bestätigt, daß sich Chlor mit Wasser im Dunkeln bis zu einem Gleichgewicht umsetzt nach der Gleichung $\text{Cl}_2 + \text{aq} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{H} + \text{HClO} + \text{aq}$. *F. W. Küster.*

Über die Sulfoxyarsensäuren, von LE ROY W. MAC CAY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2471—2474.)

Entwässerung von Natriumphosphatkrystallen, von T. C. WHITLOCK und C. E. BARFIELD. (*Amer. Chem. Journ.* 22, 214—216.)

Silberkeim oder Subhaloïdtheorie, von G. MERCATOR. (*Archiv f. wiss. Photogr.* 1, 199—205.)

Löslichkeit von Bleisulfat in Ammoniumacetat, von J. C. LONG. (*Amer. Chem. Journ.* 22, 217—218.)

Über den Vorgang an der Aluminiumanode, von K. NORDEN. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 159—167, 188—202.)

Photographische Untersuchungen phosphoreszierender Spektren und über Victorium, ein neues, mit Yttrium vorkommendes Element, von W. CROOKES. (*Proc. Royal Soc. London*, 65, 237—243.)

Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens, von S. AVERY und B. DALES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2233—2238.)

Apparate.

Ein billiger Korkbohrerschärfer, von W. LENZ. (*Zeitschr. anal. Chem.* 38, 443—449.)

Verbesserter SOXHLET'scher Rückflusskühler aus Glas, von CH. KOB & Co. (*Zeitschr. anal. Chem.* 38, 442—443).

Bücherschau.

V. v. RICHTER's Lehrbuch der anorganischen Chemie. Zehnte Auflage, neu bearbeitet von H. KLINGER. 526 Seiten mit 68 Figuren und 1 Spektraltafel. (Bonn 1899, FR. COHEN.)

Nach den üblichen zwei Jahren ist die neue Auflage des „anorganischen Richter“ wieder da, in der alten, allgemein bekannten inneren und äusseren Gestaltung und Ausstattung. Durchgreifende Änderungen hat das Buch nicht erfahren, aber der Leser findet doch zahlreiche Besserungen kleineren Umfanges, welche bezeugen, daß der Verf. nach wie vor bemüht ist, sein Buch auf der Höhe der Zeit zu halten. Daß die neuesten Entdeckungen bezüglich des Argons und seiner Sippe behandelt wurden, daß die Atomgewichte auf Sauerstoff gleich 16 bezogen sind, ist selbstverständlich, aber weniger selbstverständlich und deshalb um so freudiger zu begrüßen ist es z. B., daß wir die spezifischen Gewichte der Gase mit der Grundlage Sauerstoff gleich 32 angegeben finden, wodurch die bekannten Vereinfachungen Platz greifen. Bezüglich der Anwendung der modernen Theorien, namentlich auf die Salzlösungen und ihre Eigenschaften, sind erfreuliche Anfänge zu verzeichnen, hoffentlich wird uns in zwei Jahren die elfte Auflage eine freudige, so sehr wünschenswerte Fortentwicklung derselben bringen.

Im Einzelnen wäre ja noch so manches anders zu wünschen, jedoch ist das zum Teil Geschmackssache. Die Einleitung ist zwar gegen die vorige Auflage sehr zurückgegangen — von 37 auf 27 Seiten —, aber sie ist immer noch um etwa 27 Seiten zu lang. Man findet da fast nur Sachen, die der Leser, der doch erst von der Chemie etwas lernen soll, noch nicht versteht und noch nicht braucht, die ihn deshalb auch noch nicht fesseln werden. Man würde alle die hier behandelten Dinge mit viel größerem Nutzen erst da bringen, wo sich ein Bedürfnis für sie

herausstellt. Auch auf die Nomenklatur möchte der Referent aufmerksam machen. Dieselbe ist ihm für ein Lehrbuch stellenweise nicht sauber genug. So finden wir auf Seite 56 unter der Formel KOH zwar den richtigen Namen Kaliumhydroxyd, unter NaOH aber Natriumoxydhydrat. Das ist für den Anfänger nicht nur verwirrend, sondern direkt falsch, denn Natriumoxydhydrat ist $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, eine Formulierung und Benennungsweise, die unseren jetzigen Anschauungen nicht mehr entspricht. Wenn viele Fachgenossen nachlässigerweise diese Dinge auch durcheinanderwerfen, so sollte ein Lehrbuch hier doch vorsichtig sein. Vorsichtig auch im Aufstellen resp. Wiedergeben von Hypothesen, die gewisse einzelne Tatsachen erklären sollen, aber kaum kontrollierbar und wohl auch wenig glücklich sind. So verhält es sich z. B. auf Seite 154 mit der Annahme bezüglich des Unterschiedes von gelbem und rotem Phosphor. Ganz besonders erfreut wurde der Referent durch die zwar kurze, aber einwandfreie Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse des Glaubersalzes — eine Klippe, an der bislang bekanntlich die meisten Autoren von Lehrbüchern gescheitert waren.

F. W. Küster.

Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Unter Mitwirkung von C. HOITSEMA und E. A. KLOBBIE.

Mit 11 Figuren und einer Karte im Text.

Inhalt: I. Einleitung S. 313. — II. Zusammensetzung der Bildungen. A. Amorpher und krystallinischer Eisenspat S. 316. B. Eisenoxyd S. 321. C. Vivianit S. 323. D. Zusammensetzung der Eisenanhäufungen im allgemeinen in den Mooren S. 334. E. Das Quellwasser unter dem Moore zu Ederveen S. 337. — III. Die bei der Bildung beteiligten chemischen Reaktionen S. 339. — IV. Die Eisenanhäufung in den Niedermooren unter Hochmoor in Drenthe. A. Die Lage des Moores S. 345. B. Der Bau S. 348. C. Die Dargschicht S. 349. D. Lage, Verbreitung und Zusammensetzung der Nester von Eisenspat S. 352. E. Zur Erklärung der Bildung der Nester S. 355. — V. Die Eisenanhäufungen in den Wiesenmooren von Mecklenburg nach GAERTNER S. 360. — VI. Die Eisenanhäufungen unter Mooren oder moorigen Wiesen im niederländischen Diluvium S. 366. A. Der Raseneisenstein mit krystallinischem Eisenspat S. 367. B. Der Raseneisenstein ohne Eisenspat S. 374. — VII. Zusammenfassung S. 376. — Anhang S. 378.

I. Einleitung.

Im Jahre 1895 publizierte ich eine Untersuchung über in einem Torfmoor gefundenes amorphes Ferrokarbonat, von Vivianit gesellt.¹ Ich hatte im Jahre 1891 das Vorkommen und die Lagerung desselben beobachtet und untersucht, bei einer Exkursion im Hochmoor von Drenthe, speziell im Teil dieser großen Moorfläche, der den Namen Emmer Compascuum trägt,² wie er mir von Prof. G. MOLENGRAAFF

¹ *Verhandelingen der kon. Akad. van Wetenschappen* (1. Sektion) 3, 3. In französischer Übersetzung in *Archives Néerlandaises* 30, 25—43.

² Siehe die Karte auf S. 344.

angewiesen war. Nach meinem Wissen war dieses Mineral früher vielleicht wohl beobachtet, jedoch nie näher beschrieben worden.¹

Es lag hier ein Fall einer Anhäufung von Eisen (Karbonat und Phosphat) vor, die in einem Moor unter bestimmten Umständen stattgefunden hatte. In einer vorigen Abhandlung² machte ich schon darauf aufmerksam, wie wichtig es ist, die Erscheinungen der Anhäufung in der Natur bis in den kleinsten Einzelheiten nach zu spüren. Es schien mir darum erwünscht, die Untersuchung fortzusetzen, und auch zu den Anhäufungen unter einer Moorschicht auszubreiten, worin seitdem G. REINDERS ein krystallinisches Ferrokarbonat entdeckt hatte. Obgleich ich mir wohl bewußt bin, daß die Erklärung der Erscheinungen noch sehr dürftig bleibt, so scheint es mir um so mehr geboten, Untersuchungsmaterial zu sammeln.

Dr. HOITSEMA hat auf meine Bitte das Emmer Compascuummoor aufs neue und wiederholt besucht, viele neue Beobachtungen und Ansichten zur Erklärung der Bildung gesammelt und einige neue Muster analysiert. Dr. KLOBBIE hat die sämtlichen Proben mikroskopisch beobachtet, zum Teil analysiert, und alle mikroskopische Untersuchungen gemacht. Unter Zurückweisung auf meine erste Abhandlung teile ich jetzt mit, was die fortgesetzte Untersuchung uns gelehrt hat. Ich benutze dabei:

1. Die im Jahre 1897 erschienene Schrift von A. GAERTNER über eine analoge Bildung in den Mecklenburger Niederungsmooren.³

2. Die im Jahre 1896 publizierte Untersuchung von G. REINDERS über die Zusammensetzung und Bildungsweise von Raseneisenerz unter einer Moorschicht zu Ederveen.⁴ Herr G. REINDERS hat mir

¹ GAERTNER bestätigt solches, indem er im Jahre 1897 schreibt: „Für das Vorhandensein des Karbonats von Eisenoxydul in Torfmooren habe auch ich nur sehr unbestimmte Andeutungen bei WIEGMANN, SENFFT u. s. w. finden können.“ STAPP, der im Jahre 1876 schrieb: „Über die Entstehung der Seerze“, hat es auch nicht gekannt. Nur RAMANN, wie ich später bemerkt habe, erwähnt das Vorkommen in norddeutschen Mooren.

² Die Absorptionsanhäufungen von CaF_2 , CaO , und Phosphat in fossilen Knochen (*Z. anorg. Chem.* 15, 30, 31).

³ A. GAERTNER, Inauguraldissertation: Über Vivianit und Eisenspat in mecklenburgischen Mooren. Güstrow 1897.

⁴ G. REINDERS: Het voorkomen van gekristalliseerd ferrokarbonat in Moeras-zyzererts, en eene bydrage tot de kennis en het ontstaan van dit erts in den Nederlandschen bodem. — *Verhandelingen der kon. Akad. van Wetenschappen* (2. Sektie) [V.] [1896] 5, S. 1—40.

frisch ausgegrabene Proben dieses Erzes zur fortgesetzten Untersuchung geschickt.

Man darf annehmen, daß das Eisenoxyd, welches im diluvialen Boden als „Eisenoer“ (Eisenocker) vorkommt, aus den Gesteinen her stammt, woraus durch physische und chemische Verwitterung die Lehm-, Sand- und Geschiebe-Schichten des Niederländischen und Nord-deutschen Diluvialgebietes entstanden sind. Dieses „Oer“ ist an vielfache Versetzung, Anhäufung und Zerstreuung ausgesetzt gewesen, und dieser Prozeß dauert noch immer fort.

Zerstreut wird es, wo es, unter dem Einfluß der Humusbildung, zu Ferrobikarbonat und sogenanntem Ferrohumat reduziert, im Bodenwasser gelöst und abgeführt wird. Angehäuft wird es: 1. wo dieses Bodenwasser sich ansammelt, und die Ferroverbindung durch den Sauerstoff der Luft oder auf andere Weise oxydiert und unlöslich wird, 2. wo zufolge verschiedener physischer und chemischer Wirkungen Ferrokarbonat-, Phosphat-, Silikat sich aus diesem Bodenwasser absetzt.

Die Umstände, worunter die Eisenabsetzungen stattfinden, und ihre Zusammensetzung sind also sehr verschieden. Man hat sie jedoch früher nicht gehörig unterschieden, so daß auf diesem Gebiete wenig Klarheit herrscht, wie REINDERS schon angezeigt hat.¹

Ich hebe hier die folgenden Fälle hervor:

Wo eisenhaltiges Bodenwasser in eine See ausströmt, da bildet sich das sogenannte Seeerz. Wo sich in eisenhaltigen Bächen oder in den von Bächen überschwemmten Niederungen Thon, Lehm, Sand absetzen, da setzt sich in diesem Schlick auch viel Eisenoxyd ab, und dieses Eisenoxyd kann allmählich unter dem Einfluß der Humifikation der Pflanzenreste in eine tiefere Schicht versetzt werden. Indem ich diese Fälle hier außer weiterer Betrachtung lasse, so beschränke ich mich auf die Fälle, wo die Eisenabsetzung in, und wo sie unter einer Moorschicht stattgefunden hat.

Bevor diese Formationen im ganzen (Vorkommen, Lage, Bildungsweise u. s. w.) zu betrachten, teile ich erst die Zusammensetzung der verschiedenen Eisenkonkretionen (Eisenspat, Vivianit, Eisenocker-Yzeroer) und des Bodenwassers mit; und zweitens eine Übersicht

¹ Die Mitteilungen und Ansichten der verschiedenen Beobachter über diese Bildungen (BISCHOFF, STAPFF, WALLERIUS, HAUSMANN, DAUBRÉE, SJÖGREN u. s. w.) sind ziemlich verwirrt und verwirrend, wenn man versucht, sie miteinander in Zusammenhang zu bringen. Siehe die kritische Übersicht von REINDERS, gegeben in seiner Abh. S. 15—32.

unserer Kenntnisse über die chemischen Reaktionen, welche bei diesen Bildungen in Betracht kommen.

II. Die Zusammensetzung der Bildungen von Eisenspat, Eisenoxyd, Vivianit in und unter Moorschichten.

A. Eisenspat.

a) Amorphes Ferrokarbonat. Im Rasenmoor unter Hochmoor, im obengenannten Emmer Compascuum,¹ kommen Nester einer Substanz von weißer Farbe vor, die durch die Moorarbeiter „witte klier“ (= weiße Torfsubstanz) genannt wird. Das Eisen ist ganz als Ferrokarbonat darin enthalten. Sobald sie an die Luft kommt, färbt sie sich in sehr kurzer Zeit hellrot. Das amorphe kolloidale Ferrokarbonat geht in amorphes kolloidales Eisenoxyd über. Nach meiner vorigen Untersuchung² besteht sie aus:

86—90 % FeCO_3 ,
3—6 „ CaCO_3 ,
7—8 „ Pflanzenfaser,

mit einer geringen Menge Phosphorsäure (0.2 %), Schwefelsäure, Magnesia und Alkalien (< 1.0 %).

Die neue Untersuchung hat gelehrt, daß nach der Oxydation sich zwei Farben hervorthun, eine gelbbraune und eine rotbraune, und daß die Substanz dann noch etwas Kohlensäure enthält, an FeO gebunden. Da nun von REINDERS gefunden und von mir bestätigt ist, daß das krystallinische Ferrokarbonat sich nicht an der Luft oxydiert, so ist damit der Beweis geliefert, daß auch in diesen Nestern neben dem amorphen Eisenspat eine kleine Menge krystallinisches vorkommt. Die Analysen ergaben für die Zusammensetzung der ursprünglichen, noch nicht oxydierten Substanz:

Tabelle I.

	(HOITSEMA.) A. Nach der Oxydation gelbbraun	(HOITSEMA.) B. Nach der Oxydation rotbraun
FeCO_3 krystallinisch	5.9 ⁵	3.7
FeCO_3 amorph . .	84.3 ⁵	90.5
CaCO_3	1.1	1.6 ⁵
Pflanzenfaser	8.6	4.1 ⁵
	100.0 ⁰	100.0 ⁰

¹ In dem folgenden bezeichne ich zur Abkürzung das Emmer Compascuum mit E. C.

² Siehe die Analysen der frischen Substanz (*Archives Neerl.* 30. S. 28).

Wieviel Wasser die Substanz vor und nach der Oxydation enthält, ist nicht angegeben, da es ohne Wert¹ ist.

Aus den obigen Analysen läßt sich noch keine Erklärung der verschiedenen Farbe ableiten. Allerdings war das rotbraune etwas reicher an Eisenoxyd als das gelbbraune. Die nach Oxydierung rotbraun werdende Substanz kommt in gröfserer Menge vor als die nach Oxydierung gelbbraun werdende Substanz. Doch waren bei zahlreichen Nestern beide Farben zu sehen, und immer die gelbbraune im obersten Teil. Die Trennungslinie war horizontal in der Richtung, nach welcher die Nester sich ausdehnten (siehe unten S. 352). Merkwürdigerweise zeigten die kleinen Flecken und Aderchen zwischen den krystallinischen Bildungen von Vivianit und Eisenspat immer die gelbbraune Farbe.²

¹ In ihrer ursprünglichen Lage ist die „weifse Klien“ in den Nestern sehr naß. Auch wenn dieses Ferrokarbonat ohne Zutritt der Luft getrocknet wird, ist sein Wassergehalt, da es amorph ist, eine unbestimmte, von Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Gasphase abhängige Gröfse. Nach der Oxydation gilt ein Gleiches für das amorphe Eisenoxyd; der gefundene Wassergehalt entspricht 4—3 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3 , also eine Menge, derjenigen ähnlich, welche der aus einer Ferrilösung mit Ammoniak präzipitierte Hydrogel zurückhält, wenn er lufttrocken geworden ist.

² Man ist weit davon entfernt, daß die Ursachen der verschiedenen Farben von chemischen Verbindungen, die übrigens identisch scheinen, so wie von HgO (OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 18, 159), HgJ_2 u. s. w., erklärt wären. Die Ursachen sind verschiedener Art. Sie hängen sowohl von Verschiedenheiten im molaren Bau (z. B. der Dichte) ab, wie von Beimischungen. So ändert das kolloïdale Eisenoxyd seine Farbe, je nachdem es durch die Zeit, durch Verbleiben unter Wasser, durch Erhitzen u. s. w. dichter wird, und dabei an Absorptionsvermögen für Wasser einbüßt (siehe meine Abh. in *Z. anorg. Chem.* 20, 204). Wenn es stark und lang geglüht ist und in Säuren ganz unlöslich geworden, hat es eine fast schwarze Farbe erhalten und absorbiert gar kein Wasser mehr.

Wenn es nicht aus einer Ferrilösung durch Ammoniak präzipitiert ist, sondern nach der Methode von PHILIPPS (auch MUCK, TOMMASI) bereitet ist, hat es eine gelbe Farbe. Ich habe nachgewiesen, daß diese Modifikation ihr absorbiertes Wasser stärker zurückhält, zwischen der gewöhnlichen Temperatur und ungefähr 200°, als das rotbraune Kolloïd.

Wenn das Eisenoxyd mit anderen Substanzen absorptiv oder chemisch verbunden ist, ändert sich die Farbe.

SPRING hat neulich nachgewiesen, daß die verschiedenen Farben der Sandsteine und Schiefer (Grès et Schistes) zuzuschreiben waren:

Die rote am losen, unverbundenen Eisenoxyd.

Die gelbe an mit SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO gemischtem oder verbundenem Eisenoxyd.

b) Krystallinisches Ferrokarbonat (Eisenspat). Diese Substanz ist nicht allein bei dem amorphen Ferrokarbonat in kleiner Menge gefunden, sondern auch absonderlich an einzelnen Stellen der Dargschicht des Emmer Compascuummoores, in kleinen Adern und Stellen. Sie ist fast nie frei gefunden von Vivianit, und ist auch noch mit etwas amorphem Ferrokarbonat vermischt, das nach der Oxydation gelbbraun wird. Sie ist von schmutzigweißer Farbe, wobei man im Auge behalten muß, daß sie $\frac{1}{4}$ Überbleibsel von Pflanzenfasern enthält. Das krystallinische Eisenkarbonat ist daran zu erkennen: 1. daß es sich nicht an der Luft oxydiert, sondern sich Jahre lang erhält; 2. daß es mit kalten verdünnten Säuren nicht aufbraust, sondern erst nach Erwärmung, oder mit konzentrierteren Säuren.¹

Unter dem Mikroskop ist es nur daran erkennbar, daß es Polarisationserscheinungen giebt. Die Krystalle sind zu klein, um die Krystallform und Flächen zu unterscheiden. Bei gekreuzten Nikols zeigen sich eine Menge leuchtender Pünktchen, die bei Drehung der Nikols auslöschen.²

Die Analyse ergab (wasserfrei berechnet):

(HOITSEMA)	
61.8	krystallinisches Ferrokarbonat,
12.3	amorphes " "
0.6	CaCO ₃ ,
24.7	Pflanzenfaser,
0.6	Unlösliches.
100.0.	

Die grüne an ein Ferroferrisilikat.

Wenn das Eisenoxyd zusammen mit Al₂O₃, MgO, ZnO aus einer wässerigen Lösung niedergeschlagen wird, erhält es eine gelbe Farbe. Diese Gels halten das Wasser stärker fest als der Gel von Fe₂O₃ allein, wie es SPRING's Versuche (Erhitzung mit Lösungen eines Alkalichlorürs bei 180°) nachweisen.

Über die gelbe Modifikation des Kolloïds schweigt SPRING.

¹ Dies bezieht sich natürlich auf die trocken gewordene Substanz, worin also der kleine Teil amorphen Karbonats durch Oxydation schon in Eisenoxyd übergegangen ist.

² Unter dem Mikroskop sieht man weiße, gelblich und grünlich gefärbte Teile. Die weißen sind Pflanzenfasern. Anorganische und organische Teile sind schwer zu trennen. Es gelang Herrn KLOBBIE durch Alkohol eine Menge der im polarisierten Lichte leuchtenden Pünktchen (also der Eisenspat) nach den Rändern des Tropfes auf dem Objektgläschen zu treiben, so daß dann sehr viele dieser Teilchen nebeneinander sichtbar wurden, und dadurch bewiesen wurde, daß die Erscheinung nicht dem kleinen Gehalt (0.5—1 %) an CaCO₃ zuzuschreiben war.

Die Substanz besteht also grösstenteils aus krystallinischem Eisenspat zwischen Pflanzenfasern gebildet, doch fehlt dabei das amorphe Karbonat nicht.

In den Raseneisensteinbildungen zu Ederveen¹ ist der krystallinische Eisenspat von REINDERS zuerst entdeckt und beschrieben. Die Substanz hat sich im Diluvialsande unter einem humösen Rasenboden gebildet. Sie kommt also hier nicht mit Pflanzenfasern, sondern mit Sandkörnern gemischt vor.

Die folgenden Analysen erläutern die Zusammensetzung dieses Raseneisensteins:

Tabelle II.

	III	I	II ²	IV ²
Analysiert von	REINDERS	KLOBBIE	JÄGER	KETTNER
Krystallin. FeCO ₃	20.7 ⁷	37.7 ⁰	30.6	6.1 ²
Amorphes Fe ₂ O ₃	10.5 ⁸	2.4 ⁹	8.0	36.4 ⁹
Krystallin. MnCO ₃	4.0 ⁴	0.6 ⁷	—	2.9 ¹
„ CaCO ₃	2.2 ⁷	4.4 ⁶	4.0	4.1 ⁰
„ MgCO ₃	0.1 ⁷	0.1 ⁰	—	0.2 ¹
„ Fe ₃ (PO ₄) ₂	4.3 ⁰	—	2.9	5.4 ⁷
„ Fe ₂ (PO ₄) ₂	—	1.7 ⁵	—	1.7 ⁶
„ CaSO ₄	0.0 ⁷	—	—	—
„ Al ₂ O ₃	0.9 ³	0.2 ¹	—	0.6
„ KCl	0.0 ³	Spur	—	Spur
„ NaCl	0.2 ³	„	—	Spur
„ SiO ₂ (löslich)	49.3	0.8 ²	49.1	6.3
Sand		50.0 ²		19.3
Organische Substanz	1.5 ⁷	0.3	1.8	1.2
Wasser bei 100° ausgetrieben	3.6 ⁸	0.9 ⁵	3.3	12.1
Wasser bei Glühhitze „	2.0 ⁶	1.1 ²		4.0
	100	100 ⁶		100 ⁵

Die Analyse I bezieht sich auf eine sandreichste Partie, die am meisten Ferrokarbonat enthält, am wenigsten Eisenoxyd; sie ist härter, und von einer lichterem Farbe als die übrigen Partien. Analyse IV bezieht sich auf den dunkelst gefärbten und sanftesten Teil des Raseneisensteines, der sand- und ferrokarbonatärmer, eisenoxydreicher ist. Dazwischen stehen III (früher von REINDERS

¹ Im folgenden wird Ederveen zur Abkürzung mit E. V. bezeichnet.

² Die Analysen II und IV wurden unter meiner Aufsicht von den Herren Chem. Kand. F. M. JÄGER und C. H. KETTNER gemacht.

analysiert¹⁾ und II, was Härte, Farbe und Zusammensetzung anbe-
trifft. Die sandreichsten Partien enthalten am meisten krystallinisches
Ferrokarbonat, die sandärmeren mehr amorphes, das zu Eisenoxyd
oxydiert ist. Mangan-, Calcium- und eine Spur Magnesiumkarbonat
begleiten es, wie auch Eisenphosphat. Einzelne Partien in den
Konkretionen bestehen fast allein aus Eisenspat mit etwas Vivianit.
Den Bau dieser Bildungen werde ich unten ausführlich besprechen
(S. 368).

Das krystallinische Eisenkarbonat ist auch hier mikrokristallinisch,
so daß nur die leuchtenden Pünktchen beim polarisierten Lichte zu
erkennen sind (siehe oben S. 318).² Es hat dieselben chemischen
Eigenschaften als das in der Dargschicht vom Emmer Compascuum
vorkommende Eisenkarbonat.

Ob das Eisenphosphat teilweise als Oxyd anwesend ist, ist nicht
sicher.³ Das im trockenen Stein anwesende Eisenoxyd ist in den
obigen Analysen nicht als amorphes FeCO_3 in Rechnung gebracht;
doch ist es wahrscheinlich so gewesen, solange die Schicht mit Wasser
getränkt und von der Luft abgeschlossen war. Als die (analysierten)
Stücken im Sommer ausgegraben wurden, war das Wasserniveau
niedrig, und unter der Raseneisensteinschicht gelegen. Merkwürdig
ist es, daß IV 6 % lösliches SiO_2 enthielt⁴ und nur 1.6 lösliches
 Al_2O_3 . Man muß also annehmen, daß diese Kieselsäure im amorphen
Komplex mit Eisenoxyd absorptiv verbunden ist. Der Wasser-
gehalt in den vier Analysen 2.07, 3.3, 5.74, 16.1 stimmt ungefähr
mit dem Gehalt an amorphem Eisenoxyd und an Vivianit überein,⁵

¹ Diese Analyse bezieht sich auf eine Mittelprobe; denn REINDERS er-
wähnt, daß er dieselbe aus den lichter- und dunklergefärbten Partien, die in
dem härteren Teil des Steines vorkommen, zusammengestellt hat.

² Es ist Herrn KLOBBIE nicht gelungen, die gelblichen, doppeltbrechenden
Krystallfragmente zu beobachten, die REINDERS (S. 11 seiner Abhandlung) er-
wähnt.

³ Ich habe in Analyse I und II eine Menge Ferriphosphat angegeben,
auf Grund der Äquivalentberechnungen; jedoch sind die Eisenoxydulbestim-
mungen dafür nicht genau genug, um dies sicher zu stellen.

⁴ Über die Art und Weise der Bestimmung der löslichen Kieselsäure
siehe den Anhang.

⁵ Das ergibt sich aus der folgenden Berechnung, wobei für Vivianit
8 Mol. Hydratwasser und für das amorphe Eisenoxyd 3 oder 4 Mol. Absorp-
tionswasser in Rechnung gebracht sind.

(Die Fortsetzung dieser Note befindet sich auf S. 321.)

Herr REINDERS besorgte mir zur Analyse eine frisch ausgegrabene Probe dieses „Yzeroer“ aus Tubbergen (Provinz Overijssel). Er hat selbst im Jahre 1896 eine Probe aus der Stroewiese bei Apeldoorn (Provinz Gelderland) analysiert.¹

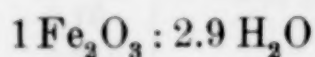
Tabelle III.

Analysiert von	„Yzeroer“ (Eisenoeker)	
	I aus Tubbergen	II. aus der Stroewiese
	V. BEMMELEN	REINDERS
Thon	0	9.4 ⁵
Sand	24.7 ⁵	20.2 ⁰
Organische Substanz .	± 1	3.1
Fe ₂ O ₃	51.3 ¹	39.0 ³
FeO	0.0	0.0
CaO	0.4 ⁵	0.4 ⁵
MgO	0.0 ⁵	0.0 ⁸
MnO	0.2 ⁰	N.b.
Alkalien	0.1 ⁵	{ K ₂ O 0.0 ⁹ Na ₂ O 0.0 ⁵
P ₂ O ₅	2.6 ⁸	0.1 ⁶
Lösliche SiO ₂	2.9 ⁷	N.b.
Al ₂ O ₃	0.9 ⁴	9.8 ⁰
Wasser bei 100 ⁰ ausgetr.	8.1	10.2 ⁹
„ bei Glüh. ausgetr.	7.6 ²	7.1
	100.2 ²	99.8

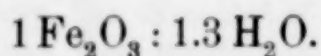
N.b. = nicht bestimmt.

Das Eisenoxyd ist bei I zwischen feinen Sandkörnern, bei II zwischen lehmigem Sand abgesetzt.

Das Wasser muß bei I fast ganz am Eisenoxyd absorbiert sein. Denn das Molekülverhältnis ist:



und nach Trocknung an der Luft bei 100⁰



Das letzte Verhältnis habe ich auch beim präzipitierten, amorphen

¹ G. REINDERS: De samenstelling en het ontstaan der zoogenaamde Oerbanken in de Nederlandsche heidegronden. (*Verh. der kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam* [1889] S. 41.)

Eisenoxyd gefunden.¹ Dagegen ist das Verhältnis von 1:2.7 Mol. niedrig und kommt mit einem präzipitierten kolloidalen Eisenoxyd überein, das sein Absorptionsvermögen für Wasser schon bedeutend eingebüßt hat.²

Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für II; denn, obgleich das Verhältnis ist $1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 4 \text{ H}_2\text{O}$, so kommt ein Teil dieses Wassers den $\pm 20\%$ Thon zu. Dieser Thon ist für einen bedeutenden Teil durch Salzsäure zersetzbar, denn es lösten sich etwa 10% Alaunerde.

C. Vivianit.

Im E. C. kommen Stellen vor, wo der an der Luft blau werdende Vivianit angehäuft ist, zwischen Pflanzenfasern, namentlich an den Enden der Nester (siehe unten S. 354). Auch zwischen dem „Witte kien“ kommen grauweiße, blaue, gelbbraune Fleckchen und Äderchen vor, die hauptsächlich aus Vivianit bestehen. Außerdem sind weiße Adern beobachtet, die beim Eintrocknen gelb oder braun werden, und Ferriphosphat enthalten.

In E. V. enthält der Raseneisenstein Stellen, wo der Vivianit auftritt: als blaues Pulver ohne sichtbare Krystallform, als deutliche Krystalle, als Gebilde von der Form eines Wärczens oder Ästchens.³

Wir können unterscheiden:

a) Die im Moore ursprünglich weiße, an der Luft bald hellblau werdende Substanz (im E. C. und im E. V.).

b) Die nicht blau werdende Substanz, die getrocknet eine graugelbe bis graubraune Farbe annimmt (im E. C.).

c¹) Die Krystallanhäufungen mit blauem Schein (im E. V.).

c²) Die Krystalle, in kleinen Höhlen abgesetzt, welche keinen blauen, sondern einen metallischen Schein zeigen (im E. V.).

d) Die Wärczen und Ästchen in den kleinen Höhlen (im E. V.).

a) Die weiße, an der Luft blau werdende Vivianit-substanz im E. C. und ebenso im E. V. Sie ist nur scheinbar

¹ *Z. pr. Chem.* (1892) **46**, 500. Nach Erhitzung bis 100° an der Luft während einer Stunde.

² Man vergleiche die Bemerkung auf S. 321. Präzipitiertes, kolloidales Eisenoxyd, das frisch bereitet, 5 Mol. H_2O enthielt, nachdem es an der Luft trocken geworden war, enthielt nach längerem Verbleiben unter Wasser nur ± 1.5 Mol. (v. BEMMELN, *Z. anorg. Chem.* [1899] **20**, 201—203).

³ Die nähere Beschreibung folgt im VI. Abschnitt S. 371.

amorph.¹ Unter dem Mikroskop zeigt sie sich teilweise als ein höchst feines Pulver, teilweise als kleine, zusammenhängende Klümpchen, frei von Fasern (denn sie lösen sich ganz in verdünnten Säuren). Eine kleine Menge organischer Reste ist damit vermischt. Das feine Pulver zeigt mit Wasser die BROWN'schen Bewegungen; es ist bei auffallendem Lichte blau; die Klümpchen dunkelblau (oder schwarz). Beim durchfallenden Licht ist die Farbe des Pulvers schmutzig weiß. Im parallel polarisierten Lichte ist die blaue Farbe der größeren Partikel intensiver, und zeigt sich die Substanz also dichroitisch. Je nachdem sie bei stärkerer Vergrößerung betrachtet wird, zeigen mehr Teilchen² Dichroismus. Zwischen gekreuzten Nikols treten viele leuchtende Punkte hervor, die bei Drehung des Mikroskop-Tisches auslöschen.

Man darf also das blaue Pulver, auch das feinste, für krystallinisch halten, wenn auch nur ausnahmsweise im E. C. eine Krystallkante oder Fläche zu erkennen war; im E. V. war dies mehr der Fall und konnten bei einzelnen Partien Aggregate erkannt werden; der Dichroismus und die rechte Auslöschung waren deutlich zu beobachten.

b) Die nicht blau werdende Substanz. Diese polarisiert das Licht nicht und ist also amorph. Nach der chemischen Analyse Tab. IV II (S. 331) besteht sie hauptsächlich aus Ferriphosphat mit Pflanzenfasern. Die kleinen Einmischungen blauer Substanz, die in derselben vorkommen, zeigen dagegen die oben beschriebenen Polarisationserscheinungen. Es ist also hier ein amorphes Ferriphosphat konstatiert.

c) Die Krystalle. Die erwähnten Krystallanhäufungen mit blauem Schein (c¹) im E. V. bestehen aus Vivianit und sind also der Substanz a) ähnlich. Nur besitzen die Krystalle größere Abmessungen.

Werden die Krystalle im polarisierten Lichte durch die Orthopinakoidfläche betrachtet, so daß die lamelläre Struktur hervortritt,

¹ Auch GAERTNER beschreibt noch den Vivianit in den Mecklenburger Mooren als „erdige Varietät“ (S. 56 seiner Abh.), und meint, denselben nur in Drüsen von Eisenspat krystallinisch gefunden zu haben.

² Bei den feinsten Partikelchen ist der Dichroismus nicht zu beobachten, auch wenn man die BROWN'schen Bewegungen durch eine Spur Alkohol oder Salzsäure aufhebt. Sie sind dazu zu klein.

dann zeigen sie mehr oder weniger eine blaue Farbe und löschen rechts aus. Die blaue Farbe ist nicht allein an den Seiten, wo die Lamellen aneinander liegen, sichtbar, sondern auch stellenweise und streifartig verwachsen in den Lamellen. Werden die Krystalle durch die Klinopinakoïdfläche beobachtet (wie bekannt, sind sie nach $\infty P \infty$ spaltbar), dann sind sie farblos und löschen schief aus. Sie sind also dichroitisch, wie es vom Vivianit bekannt ist.

Die Krystalle c^2 , die vereinzelt oder wie kleine, fächerförmige Bündel (Fig. 1) in den Höhlen des Raseneisensteins von E. V. vor-

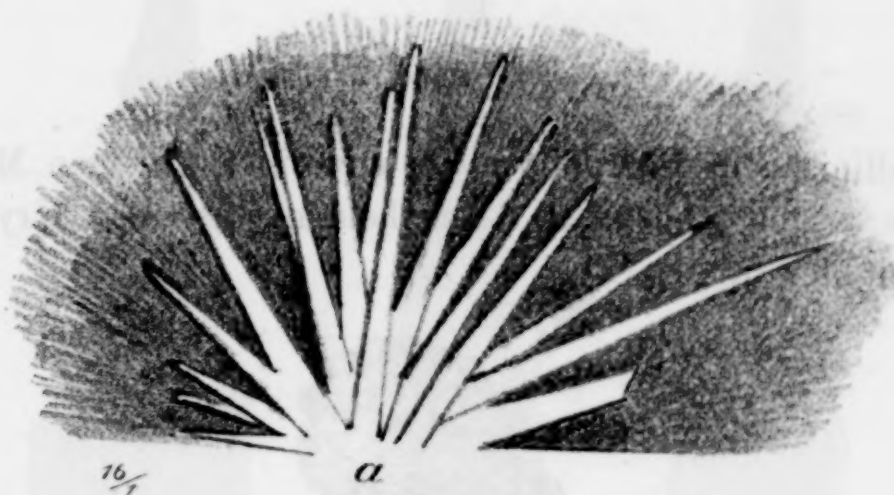


Fig. 1.

kommen, haben durch die Lichtreflexion der Krystallfläche einen metallartigen Glanz. Sie sind glashell, scheinbar nicht dichroitisch, löschen schief aus ($28-30^\circ$) und geben erst bei stärkerer Vergrößerung ein gutes Axenbild. Jedoch sind sie nicht verschieden von den Krystallen c^1 , wie REINDERS meinte.¹ Dafs sie farblos und gar nicht dichroitisch scheinen, liegt nur daran, dafs sie bei dieser Beobachtung auf ihrer Klinopinakoïdfläche ruhen; um ihre Nadelaxe gedreht, werden sie rechts auslöschend. Sie zeigen jedoch nur stellenweise die blaue Farbe. Einzelne zeigen fast keine blauen Stellen. Nach einer genauen mikrochemischen Untersuchung enthalten die letzteren nur P_2O_5 und FeO .

d) Die Ästchen und Wäzchen in den kleinen Höhlen im Raseneisenstein von E. V. Diese Bildung ist merkwürdig. Die nähere Beschreibung, wie sie in diesen Höhlen vorkommen,

¹ Siehe seine Abh. S. 13. Er fand Magnesium und Kalium (oder NH_4) in denselben; doch mufs dies auf einem Irrtum beruhen.

folgt auf S. 371. Ein Ästchen ist in Fig. 2, ein Wäzchen in Fig. 3 abgebildet. Sie bestehen aus krystallinischem Ferrokarbonat



Fig. 2.

und krystallinischem Ferrophosphat, mit einer geringen Menge Calciumkarbonat (und Phosphat). Aus beiden ragt eine Krystallnadel von Vivianit hervor.



Fig. 3.

Die mikroskopische Beobachtung lehrte das Folgende: Durch verdünnte Salzsäure wird das Karbonat mit einer Spur Phos-



Fig. 4.

phat langsam gelöst und dann fällt der Körper auseinander in durchsichtige Teile von der Form einer Pfeilspitze (Fig. 4).

Diese müssen in einem Kreis gelegen haben, mit den Spitzen dem Mittelpunkt zugekehrt (wie Zirkelsektoren) und frei geworden sein, nachdem die dazwischen liegenden Schichten oder Teile Ferrokarbonat gelöst sind. Mit Wasser abgewaschen, damit das gelöste Ferrosalz entfernt wird, lösen sie sich in einer stärkeren Salzsäure langsam auf. Diese Lösung findet auf eine eigentümliche Weise statt. Die Körperchen, Fig. 5a, werden bei a' am stärksten ange-

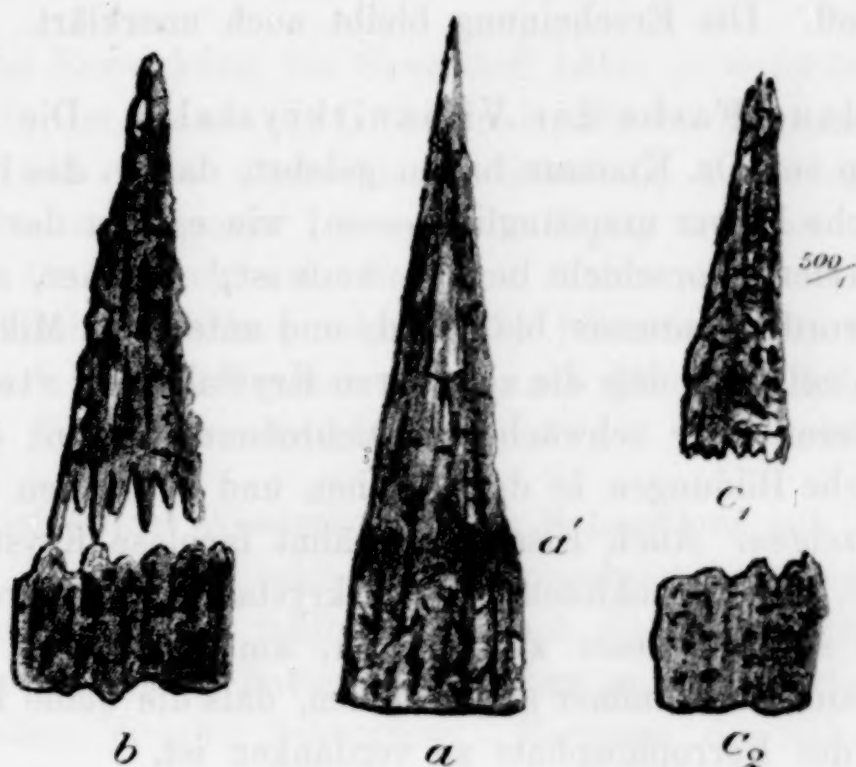


Fig. 5.

fressen, so daß die Gestalt b entsteht und diese sich spaltet in die Stücke c_1 und c_2 , welche dann weiter sich ganz lösen. Wenn ein Ästchen gelöst ist, bleibt eine Pflanzenfaser übrig, um welche sich also das Ästchen gebildet hat.

Die Pfeilspitzen bestehen nach der mikrochemischen Untersuchung (mit Ammoniummolybdat, Ferricyankalium, Natron und H_2O_2) aus Ferrophosphat mit einer Spur Calciumphosphat. Es ergab sich, daß dieses Ferrophosphat in seinen Eigenschaften einigermaßen von den anderen Vivianitkrystallen abweicht, denn: 1. Es löst sich viel schwerer in Säuren. In einer verdünnten Salzsäure, welche Vivianitkrystalle in einigen Sekunden löst, bleiben diese Sektoren 15 Minuten ungelöst. Auch von Salpetersäure werden sie viel langsamer angegriffen.

2. Es ist nicht dichroitisch und wird es nicht durch H_2O_2 aq. Wohl zeigen sie beim einfach polarisierten Lichte einen Stand, wo

sie am hellsten, und einen Stand, wo sie am dunkelsten sind — unabhängig vom Stande des Spiegels. In der Vibrationsrichtung des Polarisators sind sie durchsichtig; senkrecht darauf weniger undurchsichtig, und zwar grau.

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens gegenüber Säuren und H_2O_2 liegt vielleicht in einem kleinen Unterschied im Bau des Krystalls, wodurch sie schwerer angreifbar sind für Säuren, und ebenso für Sauerstoff. Die Erscheinung bleibt noch unerklärt.

Die blaue Farbe der Vivianitkrystalle. Die obigen Beobachtungen von Dr. KLOBBIE haben gelehrt, daß 1. das höchst feine krystallinische Pulver ursprünglich — so, wie es von der Luft abgeschlossen in der Moorschicht liegt — weiß ist,¹ nachher, an der Luft trocken geworden, intensiv blau wird, und unter dem Mikroskop sich dichroitisch zeigt; 2. daß die sichtbaren Krystalle nur stellenweise einen stärkeren oder schwächeren Dichroismus zeigen; 3. daß die krystallinische Bildungen in den Ästchen und Wäzchen keinen Dichroismus zeigen. Auch FISCHER erwähnt farblose Krystalle.² Obgleich nun den monoklinen Vivianitkrystallen Polychroismus zukommt, so scheint dieser zu schwach, um beobachtet zu werden. Man hat dann auch immer angenommen, daß die blaue Farbe einer Oxydation des Ferrophosphats zu verdanken ist.

Wir haben zum Überflufs diese Annahme noch mikrochemisch geprüft. Ein Krystall, der stark dichroitisch war, wurde unter dem Polarisationsmikroskop in Rhodankaliumlösung gebettet und dann mit einem Tropfen Säure versetzt; die Eisenoxydreaktion zeigte sich. Sobald die blauen Partien gelöst waren und ein farbloses Stück Vivianit übergeblieben war, das sich nicht mehr dichroitisch erwies, wurde dasselbe abgewaschen und von neuem mit Rhodankalium und Säure versetzt; die Eisenoxydreaktion blieb aus bis zur vollständigen Lösung des Vivianitfragmentes. Die blaue Farbe und der Dichroismus werden also durch das Eisenoxyd zweifellos hervorgebracht.

¹ Auch GAERTNER hat den Vivianit in den mecklenburgischen Mooren weiß befunden, überall wo die Luft nicht zugetreten war.

² Er hat dieselbe im Sande der Delaware beobachtet, und hält sie für eisenoxydfrei. Sie wurden an der Luft grünlich (NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie* 1898, S. 586).

Die Menge Eisenoxyd braucht nicht grofs zu sein, um eine blaue Farbe hervorzubringen.¹ GAERTNER hat frisch ausgegrabenen, noch weissen Vivianit aus dem Teschendorfer Moor mit destilliertem Wasser dekantiert und darin nach 10 Tagen, als es sich schon deutlich blau gefärbt hatte, nur 1.3 Mol. Fe_2O_3 auf 100 Mol. FeO gefunden;² er konnte dieses Fe_2O_3 aufserdem noch als eingemischtes Eisenoxyd betrachten,³ denn drei übereinstimmende Analysen der noch weissen Substanz ergaben noch mehr Überschufs an Eisenoxyd.⁴

Um die Einwirkung von Sauerstoff näher zu untersuchen, wurde ein Krystall, der, durch die Orthopinakoïdfläche betrachtet, schwach blau war (mit einem dunkelblauen Streifen), mit einigen Tropfen einer neutralen 3%igen Lösung von H_2O_2 versetzt. Nach Verdampfung der Lösung war die blaue Farbe stark erhöht. Doch blieb es, durch die Klinopinakoïdfläche betrachtet, durchsichtig und fast farblos.⁵ Dieser Versuch wurde, mit gleichem Erfolg, mit verschiedenen Krystallen wiederholt.

Bei vielmaliger Wiederholung der Behandlung mit H_2O_2 wurden sie immer blauer und schliesslich undurchsichtig; in dem zweiten Stand wurde die Farbe fahlbraun, jedoch die Durchsichtigkeit blieb. Die Spaltungsrichtung hatte jedoch einen anderen Verlauf als beim ursprünglichen Vivianit bekommen. Nachdem die Behandlung mit H_2O_2 20mal wiederholt war in einem Zeitverlauf von 14 Tagen, enthielten die Krystalle noch immer Eisenoxydul. Entweder war das H_2O_2 noch nicht überall durchgedrungen oder das Phosphat widerstand der weiteren Oxydation um so mehr, je nachdem sein

¹ Es ist bekannt, dafs kleine Mengen von FeO , Fe_2O_3 , MnO , CrO_3 , CoO , C u. s. w. genügen, um in Krystallen oder Gläsern Farben hervorzubringen.

² GAERTNER wirft darum noch die Frage auf: „Oder sollte die Blaufärbung nicht allein von dem Gehalt an Eisenoxydphosphat, sondern auch von einem gleichzeitigen Krystallwassergehalt abhängen.“

³ Seine Analyse ergab:

mg	Molek.	Verhältnis
820.8 FeO	11.4	3.1 ⁶
25.6 Fe_2O_3	0.1 ⁶	0.0 ⁴
512.5 P_2O_5	3.6 ¹	1.—

⁴ Die Substanz war im Kohlensäurestrom getrocknet und weiss geblieben. Sie enthielt auf 100 Mol. FeO 3.5 Mol. Fe_2O_3 .

⁵ Dies zeigte sich am deutlichsten beim Zerdrücken eines dunkelgefärbten Krystalls, wobei es auseinander fiel, in Platten (parallel der Klinopinakoïdfläche), welche umfielen und sich jetzt durchsichtig mit fahlbrauner Farbe zeigten.

Gehalt an Eisenoxyd zunahm. In der Natur kommen Vivianite vor, die weniger oder mehr, bisweilen fast ganz, in Beraunit verwandelt und krystallinisch geblieben sind.¹

Wie muß man sich diese Umwandlung vorstellen? Der Beraunit hat eine andere Krystallform als der Vivianit; er ist zwar monoklin, jedoch das Axenverhältnis ist ein anderes.² Man kann also schwerlich annehmen, daß die oxydierten Teile isomorph mit den nicht oxydierten Teilen zusammenkrystallisiert sind. Man ist geneigt, Mischkrystalle (in fester Lösung) anzunehmen, derart, daß bei fortschreitender Oxydation die Beraunitteile zunehmen und schließlich die Überhand bekommen.³ Gewiß ist die Umwandlung, die hier stattfindet, ohne daß die krystallinische Struktur gestört wird, ein merkwürdiges Beispiel dieses Vorganges. Das Studium desselben verkehrt noch in der ersten Anfangsperiode, und so kann ich nur darauf hinweisen.

Übrigens ist im E. C. ein amorphes Ferriphosphat gefunden (S. 333). Doch ist es ungewiß, ob dieses durch vollständige Oxydation des Vivianits entstanden ist oder ursprünglich im Moore gebildet.

Chemische Zusammensetzung. Nach den obigen mikrochemischen Beobachtungen und Untersuchungen läßt sich jetzt die chemische Zusammensetzung näher betrachten.

Die Krystalle bestehen nur aus $(\text{FeO})^3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, insoweit sie farblos sind; ein ganz geringer Gehalt an Fe_2O_3 durch Oxydation bringt schon die blaue Farbe hervor.

Die folgende Tabelle enthält die Analyse der pulverförmigen Substanzen I und II. Substanz I stammte vom Ende eines Nestes. Ursprünglich weiß, war sie, an der Luft getrocknet, hochblau geworden. Substanz II, die sich an der Luft nicht blau gefärbt hatte, stammte aus einer Ader; soviel möglich waren die grauweißen Teile ausgesucht und die blauen und braunen Teile zur Seite ge-

¹ NAUMANN-ZIRKEL sagt, daß das Eisenoxyd bei den verschiedenen, in der Natur vorkommenden Vivianiten wechselt zwischen 1.1 auf 38²⁰‰.

² NAUMANN-ZIRKEL giebt die Zahlen:

Vivianit 0.75 : 1 : 0.70,

Beraunit 2.75 : 1 : 4.01.

³ Daraus liefse sich erklären, daß eine andere Spaltungsrichtung hervortritt (S. 329 Z. 6 v. u.).

stellt. In der Annahme, daß das Phosphat ursprünglich Ferrophosphat und an der Luft teilweise oxydiert ist, habe ich die Menge Eisenoxyd, welche nötig ist, um mit dem Ferriphosphat Beraunit zu bilden,¹ besonders angegeben.

Tabelle IV.

	1	2	3	4	5	6
	I. (KLOBBIE)			II. (HOITSEMA)		
	%	Molek.	Verhältnis zwischen den Molekül- zahlen	%	Molek.	Verhältnis zwischen den Molekül- zahlen
Vivianit $P_3O_5 \cdot 3FeO$. .	18.1 ⁵	5.0 ⁷	1	9.8 ⁶	2.7 ⁶	1
Beraunit $\{ P_2O_5 \cdot Fe_2O_3$. .	16.9 ³	5.6	1.1	31.0 ¹	10.2 ⁷	3.7 ²
$\{ \frac{1}{2}(Fe_2O_3)$. .	9.4 ⁸			8.2 ²	5.1 ³	
Amorphes Fe_2O_3 . .	4.6 ⁴	2.9	0.5 ⁷	6.6 ⁶	4.1 ⁶	1.5 ¹
Krystallin. $CO_3 \cdot FeO$. .	0.0			3.9 ⁵	3.4	1.2 ²
CaO	0.7					
MgO, Alkalien, SiO_2 . .	Spur			±1		
Pflanzenfaser	28.3			11.6		
aus den Pflanzenfasern						
bei 105° ausgetrieben .	± 4			±2		
aus den Eisensalzen bei						
105° ausgetrieben . .	±11	129. ⁰	25.4	±25.7	±143.0	±52. ⁰
bei Glühhitze ausge-						
trieben	±12					
	100.2				100.0	

¹ Aus 2 Mol. Ferrophosphat entsteht 1 Mol. Beraunit
 $2(P_2O_5 \cdot 3FeO) + 3O = (P_2O_5)_2 \cdot (Fe_2O_3)_3$.

Die früher von mir gemachte Analyse (Ia) eines blauen Vivianits, aus dem Ende eines Nestes gesammelt, gab mit I übereinstimmende Zahlen. Die Menge Pflanzenfaser war kleiner.¹

Nimmt man an, daß alles Eisen Oxydul gewesen ist, so ist die ursprüngliche Zusammensetzung von I gewesen.

Tabelle VI.

	Wasserfrei berechnet	In abgerundeten Zahlen	
P ₂ O ₅	20.4	51.5 krystall. Ferrophosphat	1/2
FeO	31.1		
FeO	3.4	9.0 amorphes Ferrokarbonat	1/10
CO ₂	5.6		
Kalk u. s. w.	1.4	}	4/10
Pflanzenfaser	38.1		
	100.0		

An der Luft ist ungefähr die Hälfte des Ferrophosphats und alles Karbonat oxydiert, wie Spalte 3 der Tabelle IV ersichtlich

¹ Das Eisenoxydul wurde nicht absonderlich bestimmt, sondern alles Eisen als Fe₂O₃ gewogen. Zur Vergleichung schreibe ich die resp. Prozentzahlen von I und II daneben.

Tabelle V.

	Ia (v. B.)	I (Kl.)	II (H.)
FeO		10.9 ⁵	8.4
Fe ₂ O ₃	36.1 ⁰	18.0 ⁸	31.3
P ₂ O ₅	17.5 ⁷	15.1 ⁶	18.5
CO ₂	0.0	0.0	1.5
Übrige lösliche Teile . .	± 1	± 1	± 1
SiO ₂	0.3		
Pflanzenfaser	14.7 ⁵	28.3	11.6
Wasser bei 100° ausgetr.	16.5	15	} 28.7
Wasser bei Glühh. ausgetr.	15.3	12	
	101.5	100. ³	100
Ab Sauerstoff	± 1.5		
	100		

macht.¹ Der Wassergehalt (23⁰/₀) ist etwas höher² als sich aus der Annahme berechnen läßt, daß der Vivianit, insofern er oxydiert ist, in (krystallinen) Beraunit übergegangen ist. Doch ist die Wasserbestimmung nicht sehr genau, und die Menge amorphe Substanz vielleicht etwas größer und wasserhaltiger als angenommen ist. Da das Pulver hellblau und krystallinisch befunden ist, so hat sich also die Hälfte der Vivianiteile in den Krystallen zu Beraunitteilen oxydiert, ohne daß die Krystallstruktur und der Dichroismus aufgehoben sind.

Die Substanz II, die sich an der Luft nicht blaut, besteht größtenteils aus amorphem Ferriphosphat (oder amorphem Beraunit) (siehe Spalte 6) und enthält dabei etwas krystallin. Vivianit, krystall. Eisenspat und Eisenoxyd, das von amorphem Eisenspat her stammt.³ Die ursprüngliche Zusammensetzung ist beschwerlich

¹ Ähnliches hat auch GAERTNER durch seine Analysen von Vivianit aus den Mecklenburger Mooren bewiesen. Siehe seine Analysenzahlen von Vivianit: noch ganz weiß, 1 Monat und 1/4 Jahr alt. (S. 25—28 seiner Abhandl.)

² Der Wassergehalt von Vivianit ist 8H₂O; von krystallinischem Beraunit ebenso 8H₂O nach RAMMELSBERG und NAUMAN-ZIRKEL; von amorphem Fe₂O₃ (lufttrocken) nach meinen Bestimmungen (*Z. anorg. Chem.* 20, 185) 4—5 H₂O. Es läßt sich daraus nach Spalte 3 der Tabelle IV berechnen:

Tabelle VII.

		Auf die ganze Menge
Für 1 Mol. Vivianit .	8 Mol. H ₂ O	40 ⁶ Mol. H ₂ O
„ 1.1 Mol. Beraunit .	8 ⁸ „ „	44 ⁶ „ „
„ 0.57 Mol. Fe ₂ O ₃ .	2 ⁹ „ „	14 ⁷ „ „
Berechnet	19 ⁷ Mol. H ₂ O	99.9 Mol. H ₂ O = 18 Gewichtsprocente
Gefunden	25 ⁴ „ „	129.0 „ „ = 23 „

Differenz: 29.1 Mol. H₂O = 5 Gewichtsprocente

³ Der gefundene Wassergehalt ist nicht viel von dem berechneten verschieden. Nach Spalte 6 der Tabelle IV wird berechnet:

Tabelle VIII.

		Auf die ganze Menge
Für 1 Mol. Vivianit .	8 Mol. H ₂ O	21 ¹ Mol. H ₂ O
„ 3.7 ² Mol. Beraunit .	29 ⁸ „ „	82 ¹ „ „
„ 1.5 Mol. Eisenoxyd	7 ⁵ „ „	20 ⁸ „ „
Berechnet	45 ³ Mol. H ₂ O	124 Mol. H ₂ O = 22 ⁵ Gewichtsproz.
Gefunden	± 52 „ „	± 143 „ „ = ± 25 ⁷ „
Differenz	6 ⁷ Mol. H ₂ O	19 Mol. H ₂ O = ± 3 ² Gewichtsproz.

festzustellen. Muß man annehmen, daß ursprünglich Ferriphosphat im Moor abgesetzt und nicht reduziert ist? Das ist für eine Moorschicht wie die des E. C. fraglich. Oder muß man annehmen, daß hier ein Vivianit vorliegt, der durch vollständige Oxydation in ein amorphes, basisches Ferriphosphat übergegangen ist? Dagegen spricht, daß blau werdende Vivianitteilchen zwischen diesen weißbleibenden beobachtet sind. Ich muß die Erledigung der Frage weiteren Untersuchungen überlassen.

D. Zusammensetzung

im allgemeinen der Eisenanhäufungen in den Mooren.

Konkretionen in allen Verhältnissen von Eisenkarbonat, Eisenphosphat, Calciumkarbonat (oft mit etwas Mangan- und Magnesiumkarbonat) kommen in den Bruchmooren vor, wie besonders aus den Beobachtungen von GAERTNER in den Mecklenburger Mooren sich ergeben hat.

Um dies deutlich ins Licht zu stellen, ist es nötig, das Verhältnis zwischen den an CO_2 und an P_2O_5 gebundenen Basen FeO und $\text{CaO}(\text{MgO}, \text{MnO})$ zu berechnen, oder umgekehrt zwischen den an den Basen gebundenen Säuren zu berechnen, und zwar in Molekülen (nicht in Gewichtsprozenten). Ich habe die erstgenannte Berechnung für die analysierte Substanzen gemacht und in Tabelle X zusammengestellt (S. 336).

Es erhellt daraus, daß dabei alle Verhältnisse¹ zwischen einem Eisenspat vorkommen, der (als Mischung) enthält:

Auf 100 Mol. der Basen (FeO , CaO , MnO , MgO):

$\left. \begin{array}{l} \text{An } \text{CO}_2 \\ \text{gebunden} \end{array} \right\} \pm 97 \text{ Mol. FeO, } \pm 3 \text{ Mol. CaO, } \left| \begin{array}{l} \text{an } \text{P}_2\text{O}_5 \\ \text{gebunden} \end{array} \right\} \text{ Spur FeO,}$

und einem Vivianit, der ebenso als Mischung enthält:

$\left. \begin{array}{l} \text{An } \text{CO}_2 \\ \text{gebunden} \end{array} \right\} \pm 15 \text{ Mol. FeO, } \pm 3 \text{ Mol. CaO, } \left| \begin{array}{l} \text{an } \text{P}_2\text{O}_5 \\ \text{gebunden} \end{array} \right\} 82 \text{ Mol. FeO.}$

Das Karbonat ist teilweise amorph, teilweise krystallinisch, doch ist dies nur bei den Konkretionen aus E. C. und E. V. angegeben. Für

¹ Bei den roten Knollen von TESCHENDORFF kann die Zusammensetzung auf zweierlei Weise berechnet werden. Diese kamen schon ganz oxydiert im Boden vor. Es bleibt ungewiß, ob das P_2O_5 als Ca- oder als Fe-salz berechnet werden muß. Das Eisen ist überall als Oxydul berechnet, da es doch in diesem Zustande gewesen ist, und da also das bei den Analysen gefundene Eisenoxyd durch Luftzutritt entstanden ist. Eine Ausnahme habe ich für Nr. 13, 14, 17 gemacht, weil GAERTNER meint, daß er in diesen Substanzen Eisenoxyd als solches ursprünglich annehmen muß. Mir scheint dies noch unsicher.

die Mecklenburger Moore war es nicht möglich, weil der krystallinische Zustand des Eisenspat's GAERTNER noch unbekannt war. Unzweifelhaft befinden sich unter Nr. 2—17 solche, die viel krystallinischen Eisenspat enthalten, wie z. B. Nr. 7 aus Laupin, denn dieses war stahlgrau und hart, und bestand zur Hälfte aus Eisenspat, zur Hälfte aus Vivianit, mit noch keinen 2% CaCO_3 . Es war mit wenig Pflanzenfasern gemischt.

Aus der Tabelle läßt sich folgern, daß man diese Konkretionen nicht zu zwei getrennten Abteilungen bringen darf: Vivianit und Eisenspat, wie es GAERTNER gethan hat.¹ Man darf nur sprechen von Konkretionen von Vivianit und Eisenspat, mit Angabe des Molekül-Prozentverhältnisses.

Alle diese Konkretionen haben sich zwischen Pflanzenresten, einige auch zwischen Thon und Sand oder Sand allein (E. V.) gebildet.²

¹ GAERTNER nennt Nr. 2—6 und 8—11 Vivianit.

„ Nr. 7—13, 14, 17 Eisenspat.

„ Nr. 12, 15, 16 Rote Knollen von oxydiertem Eisenspat.

² Die von GAERTNER gefolgte Untersuchungsmethode erlaubt nicht, die Menge der Pflanzenfasern in Prozenten zu berechnen, denn er erwähnt, daß er die Versuchssubstanz vorher durch Dekantieren mit kohlensaurem Wasser vom größten Teil der Pflanzenfasern befreit hat. Es blieben jedoch noch viele übrig, denn er erhielt:

Tabelle IX.

Auf 100 Teilen wasserfreie Substanz berechnet:								
Folgenummer	2	3	4	5	6	7	8	9
Pflanzenfaser . . .	21 ⁴	36 ²	46 ⁵	8 ⁶	3 ²	4 ⁹	16 ⁷	7 ⁷
Sand und Thon . . .		13 ⁴	6 ⁸	6 ⁹	0 ⁸	0 ⁵	28 ²	42 ⁵
Eisenverbindungen .	78 ⁶	50 ⁴	46 ⁷	85 ⁴	96 ⁰	94 ⁶	55 ¹	49 ⁶
	100	100	100	100	100	100	100	100

Auf 100 Teilen wasserfreie Substanz berechnet:							
Folgenummer	10	11	12	13	14	15	17
Pflanzenfaser	33 ⁴	35 ¹	1 ⁷	1 ³	5 ⁶	1	3 ³
Sand und Thon	3 ¹	15 ⁵	2 ⁰	8 ⁰	0 ⁵	2	0 ⁶
Eisenverbindungen	63 ⁵	49 ⁴	96 ³	90 ⁷	93 ⁹	97	96 ¹
	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle X.

Übersicht der Zusammensetzung der Eisenkonkretionen, im Anbetroff ihres Gehalts an Eisenphosphat und Eisenkarbonat, im Moore des Emmer Compascuum, in den Mooren von Mecklenburg, und im Raseneisenstein von Ederveen.

Analysiert von	Folgenummer	Fundort	Auf 100 Mol. der Basis				
			Eisenoxydul		Kalk u. s. w.		
			an P_2O_5	an CO_2	an CO_2	an P_2O_5	an Humus
v. B. v. B. Kl.	1	Emmer Compascuum	80 ⁸ 81 ⁹ 76 ⁹	17 ⁴ 14 ⁹ 21 ⁰	1 ⁹ 3 ² 2 ⁰		
G.	2	Teschendorff	80 ²	8 ⁶	11 ⁷		
"	3	Laupin	78 ⁸	14 ⁷	6 ⁵		
"	4	Prüzen	77 ⁵	—	3 ⁵	19 ⁰	
"	5	Teschendorff	76	11 ⁵	12		
"	6	Terra	75 ³	18	6 ²		
"	7	Laupin (Stahlgrau, hart)	46 ⁹	50 ⁷ +0 ⁷ Fe ₂ O ₃	1 ⁷		
"	8	Teschendorff	47 ²	44 ⁷	8 ¹		
"	9	Doberan	35 ¹	60 ⁹	4		
"	10	"	32 ⁹	61 ³	5 ⁸		
"	11	Lünow	30 ¹	32 ¹	7 ⁸		
"	12	Teschendorff (rote Knoll.)	16 ⁶	66 ⁶	5 ⁴		
"	13	Prüzen	13 ⁹	37 ² +27 ⁹ Fe ₂ O ₃	21 ¹		10 ⁸ CaO 10.6 MgO
"	14	Lünow	6 ⁷	70 ⁶ +9 ¹ Fe ₂ O ₃	13 ⁶		
"	15	Teschendorff (rote Knoll.)	5 ⁷	78 ³	2 ¹		
"	16	do.	3 ⁶	78 ⁶	4 ⁵		
"	17	do.	3 ⁴	72 ⁴ +9 ⁵ Fe ₂ O ₃	14 ⁷		
v. B.	18	Emmer Compascuum	± 0 ⁵	96 ³	3 ²		
v. B.	19	do.	± 0 ⁵	92 ⁴	7 ¹		
H.	20	do.	Spur	{ 6 ⁵ kryst. 92 ¹ am.	{ 1 ⁴		
H.	21	do.	"	{ 4 kryst. 94 am.	{ 2		
H.	22	do.	"	{ 82 ⁶ kryst. 16 ⁵ am.	{ 0 ⁹		
K.	23	Ederveen	9.9	{ 8 ² kryst. 70 ⁵ am.	{ 6.4 CaO 4.6 MnO 0.4 MgO 11.4		
R.	24	do.	9 ⁹	{ 43 ³ kryst. 32 ⁰ am.	{ 5.6 CaO 8.7 MnO 0.5 MgO 14.8		
Kl.	25	do.	1 ⁴	{ 77 ⁴ kryst. 6 ⁰ am.	{ 10.62 CaO 1.60 MnO 0.28 MgO 12.50		

G. = GAERTNER, v. B. = VAN BEMMELN, H. = HOITSEMA, Kl. = KLOBBIE, R. = REINDERS, K. = KETTNER, kryst. = krystallinisch, am. = amorph.

E. Das Quellwasser zu Ederveen.

Es war von Interesse, die Zusammensetzung dieses Quellwassers unter einer Raseneisensteinbildung, von welcher man annehmen darf, daß sie noch fort dauert, kennen zu lernen. Herr REINDERS hatte die Güte, dieses Wasser zu sammeln. Dazu war ein kurzes Standrohr unter der „Oer“-Schicht zu Ederveen im Quellsand eingeschlagen. In diesem quellte das Wasser klar, farblos und sandfrei auf, wurde mit einem Eimerchen geschöpft, und gleich in eine Flasche übergebracht.¹

Tabelle XI.

Die Analyse ergab			Woraus sich nach der früher üblichen Weise berechnen läßt	
	mg im Liter	Äquiv. H = 1		
Ca . . .	107 ⁶	5.3 ⁸	NaCl . . .	25 ²
Mg . . .	5 ⁶	0.4 ⁷	CaCO ₃ . . .	263 ⁸
Fe . . .	19 ⁶	0.7 ⁰	MgCO ₃ . . .	19 ⁷
Mn . . .	11 ⁴	0.4 ⁵	FeCO ₃ . . .	40 ⁶
K . . .	0 ⁹	0.0 ²	MnCO ₃ . . .	25 ⁶
Na . . .	10	0.4 ³	K ₂ CO ₃ . . .	1 ³
Al ₂ O ₃ . . .	3 ³		Ca(H ₂ PO ₄) ₂	12 ⁰
Cl . . .	15 ²	0.4 ⁵	Al ₂ O ₃ . . .	3 ³
SO ₄ . . .	0 ⁰	0.0 ⁰	SiO ₂ . . .	18
H ₂ PO ₄ . . .	10 ⁰	0.1 ⁰	Org. Subst.	56
(Berechnet) CO ₃ . . .	207 ⁶	6.9 ²		465 mg i. Liter
		Sa. 7.4 ⁵		
SiO ₂ . . .	18			
Org. Subst. . .	± 56			
	465 mg im Liter			

Neben den Gewichtszahlen (auf 1 Liter) stehen die Äquivalentzahlen, weil man nicht weiß, wie die Säuren die Basen unter sich teilen, oder — nach den heutigen Begriffen — weil in verdünnten Lösungen von krystalloidalen Salzen nur positive und negative Radikale (Ionen) anzunehmen sind. Demnach ist daneben die Berechnung der Salze nach der alten Weise angegeben, zur Vergleichung mit älteren Wasseranalysen.

¹ Leider konnte es nicht gleich analysiert werden, wodurch die Bestimmung des ganzen Kohlensäuregehalts ausfiel. Es ergab sich jedoch genügend, daß alle Karbonate als saure Karbonate gelöst waren. Die genaue Analyse wurde unter meiner Aufsicht von Herrn G. MOLL VAN CHARANTE chem. cand. gemacht.

Weil die Gewichtszahlen den Molekülzahlen nicht entsprechen, und doch nur von Molekülen die Rede sein kann, wenn man über den Gehalt an Kalk, an Eisen, an Phosphorsäure u. s. w. Betrachtungen anstellt, so gebe ich in der folgenden Tabelle die Zusammensetzung des Wassers nach mg-Moleküle berechnet:¹

In einem Liter					
mg Molek. Säuren			mg Molek. Basen		
(CO ₃)	Karbonate	3.46	Ca	2.69	
(Cl)	Chlorüre	0.43	Fe	0.35	
(H ₂ PO ₄) ³	Phosphate	0.05 ²	Mg	0.23 ⁵	
			Mn	0.22 ⁶	
			K	0.02	
			Na	0.43	
3.94			3.95		
Auf 100 Molek.			Auf 100 Molek.		
Karbonate	87.8 ²		Ca	68.1	
Chlorüre	10.9		Fe	8.9	
Primäre Phosphate	1.2 ⁷		Mg	5.9	
			Mn	5.6	
			Na	10.9	
			K	0.6	
100.0			100.0		

Hieraus ergibt sich, daß die Molekül-Chlorüre (innerhalb der Genauigkeit der Analyse) den Alkalien entsprechen und $\frac{1}{8}$ der Molekül-Karbonate betragen; daß die Menge FeCO₃ Molekül $\frac{1}{8}$ der CaCO₃ Molekül beträgt; daß die Mengen MgCO und MnCO₃ Molekül gleiche Größe haben und $\frac{1}{12}$ der CaCO₃ Molekül betragen; daß die Menge Phosphat Molekül 1.2% der ganzen Molekülzahl beträgt.

Die Schwefelsäure fehlt, was beweist, daß sie in den tieferen Bodenschichten, zufolge der Reduktion, als Pyrit oder als Schwefel (in Humussubstanzen) festgelegt wird.

Die Kieselsäure ist außer Berechnung gehalten, weil ihre Salze hydrolytisch dissoziiert sind; und die Alaunerde, weil man wahrscheinlich annehmen darf, daß sie durch kolloidale Humussubstanzen in Lösung gehalten wird.

¹ Es wäre nach meiner Ansicht wünschenswert, daß alle Wasseranalysen und dergleichen auf diese Weise berechnet und zusammengestellt würden. Ich habe mir deshalb an dieser Stelle diese ausführliche Betrachtung erlaubt.

Die Zusammensetzung des Quellwassers lehrt, daß es das Eisen, Mangan und auch die Phosphorsäure des Raseneisensteines zuführen kann.¹

III. Die chemischen Reaktionen.

Bevor ich die Eisenkonkretionen in und unter Mooren beschreibe, und über ihre Bildung Hypothesen aufstelle, kommt es mir zur Vermeidung von Wiederholungen zweckmäßig vor, um von unserer Kenntnis über den Gang der chemischen Reaktionen, die dabei anzunehmen sind, eine kritische Übersicht zu geben.

Die vornehmsten Reaktionen sind: die Reduktion von Fe_2O_3 zu FeO , die Oxydation von FeO zu Fe_2O_3 , die Absetzung von FeCO_3 , die Bildung von Vivianit aus Ferrosalz und Phosphat.

a) Humusbildung und Reduktion von Fe_2O_3 zu FeO . Die Reduktion findet statt bei der Humifikation von organischen Resten in Berührung mit Eisenoxyd, unter Bildung von sogenanntem löslichen Ferrohumat oder von löslichem Ferrobikarbonat. Von dem chemischen Gang der Humifikation von stickstofffreien und stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen wissen wir so gut als nichts. Die Humusstoffe sind verwickelte, kolloïdale Komplexe, deren Zusammensetzung gänzlich unbekannt ist.

Auch das sogenannte Ferrohumat ist keine chemische Verbindung, sondern ein kolloïdaler Komplex.² Die kolloïdalen Lösungen (Sols) von Humussubstanzen, besonders ammoniakhaltige, können FeO und Fe_2O_3 in kolloïdaler Lösung halten. Wenn sich eine Verbindung von Humussubstanzen mit FeO oder Fe_2O_3 daraus abscheidet, so ist diese ebenso wenig eine chemische, sondern eine Absorptionsverbindung im Gel-Zustande. Die Humussubstanz kann

¹ REINDERS hat 1896 zwei annähernde Bestimmungen des Kalkes und des Eisenoxyds im Quellwasser von Ederveen und von Herinckhave gemacht:

	mg im Liter	
	Ca	Fe
Ederveen	58	37 ⁵
Herinckhave	50	36

Die Menge Ca ist kleiner, die Menge Fe größer als von mir gefunden ist.

² Die Namen Humate, Ulmate u. s. w. sollten darum nicht länger angewendet, sondern die Namen Sols (kolloïdale Lösungen) und Gels eingeführt werden; z. B.: Humusferrohydrosol, Humusferrohydrogel u. s. w. Die Humussubstanz selbst kann im jetzigen Zustande unserer Kenntnisse nicht näher definiert werden. Die Namen Humussäure, Ulminsäure, Apokrensäure u. s. w. deuten unbestimmte Komplexe kolloïdaler Substanzen an.

auch Al_2O_3 , CaO , MgO , in kolloidale Lösung bringen, oder im Gel-Zustande dieselbe absorbieren. Solche Komplexe kommen im Ortstein vor (siehe S. 366).

Nach BEYERINCK wirken bei der Reduktion keine Mikroorganismen mit.

Unbekannt ist es, ob die Reduktion in einem alkalischen Medium, oder auch in einem sauren stattfinden kann; ebenso unter welchen Umständen ein Karbonat oder ein Humuskomplex von Eisenoxydul entsteht.

b) Oxydation von FeO -Verbindungen und Absetzung von Fe_2O_3 . Die Oxydation durch Luftzutritt ist die gewöhnliche. Es hat sich jetzt ergeben, daß nur das amorphe, nicht das krystallinische Ferrokarbonat oxydiert wird. Jedoch darf man wahrscheinlich auch eine Oxydation ohne Luftzutritt — und also eine Abscheidung im festen Zustande — annehmen, die von drahtförmigen Eisenbakterien bewirkt wird, nämlich: *Leptothrix ochracea* KÜTZING und *Crenothrix Kühniana* RABENHORST.¹ Denn diese nehmen aus FeCO_3 -Lösungen alles Eisen fort, und scheiden es als Fe_2O_3 in ihrer gelatinösen Hülle wieder aus.² Es muß also eine Wasserzersetzung hierbei stattfinden. Die Eisenbakterien häufen das Eisen aus Grundwasser in sich an, in Mengen, die sehr groß sind im Vergleich mit ihrem eigenen Gewichte. Sie können bis auf eine Tiefe von 20 m im Boden leben. In Grundwasserleitungen sind sie gefunden, so z. B. zu Prag durch SITENSKY, zu Arnheim durch BAKHUIS ROOZEBOOM, zu Zandvoort bei Haarlem durch VAN DER SLEEN.³

¹ Auch WOLLNY erwähnt diese: Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen (Heidelberg 1897, C. WINTER) S. 37 und 237.

² Das Eisenoxydul ist für das Wachstum der *Cladothrix* unerläßlich. TOLOMEI (*Z. anorg. Ch.* 5, 102); WINOGRADSKY (*Bot. Zeit.* 1888, 210); MOLISCH: Die Pflanzen in ihren Beziehungen zum Eisen. (Jena 1892.)

³ Sehr merkwürdig ist die folgende Beobachtung, mir von Herrn N. VAN DER SLEEN mitgeteilt. Auf dem Terrain der Amsterdamer Wasserleitung zu Zandvoort, in den Dünen, war ein Brunnen gebohrt von 12 m Tiefe. Das aufquellende Grundwasser enthielt 12.5 mg FeCO_3 im Liter (196^4 CaCO_3 , 184^2 CaSO_4 , 87^8 NaCl , 0.48 NH_3 , ± 30 organ. Substanz). Im Brunnen war ein eisernes (0.1 m Durchmesser) Pumprohr niedergelassen, unten mit Öffnungen versehen. In diesem Rohr war ein Pegelrohr von Zink (4 cm Diameter) angebracht, worin ein zinkenes Eimerchen hing. Vierzehn Tage und Nächte wurde ohne Unterbrechung Wasser ausgepumpt. Während dieser Zeit sammelte sich auf der Außenwand des Pegelrohrs und in dem Eimerchen eine Menge Eisenbakterien

SITENSKY¹ hat den *Leptothrix* und *Crenothrix* im Eisenocker von Drainröhren und überhaupt in sehr vielen Drainwässern, namentlich in den Quellen- und Grundwässern der Wiesen, bei jeder Brauneisenockerbildung konstatiert. Er ist zu der Überzeugung gekommen, daß diese Bildung der physiologischen Wirkung dieser Organismen seine Entstehung verdankt.²

Schon früher hat man eine ähnliche Rolle anderen Organismen zugeschrieben. So z. B. meint STAPFF, daß Diatomeen durch Sauerstoffabscheidung das gelöste Eisenkarbonat als Eisenoxyd auf die Pänzer niederschlagen können, woraus dann später Eisensilikat entsteht. Diese Erscheinung ist noch unbewiesen. Eine andere physiologische Wirkung wird den Wasserpflanzen, wie *Chara*, zugeschrieben, die Kohlensäure absorbieren, wodurch das Ferrokarbonat unlöslich sich darauf niederschlägt. Selbst eine Aufnahme von gelöstem Karbonat oder Humusverbindung von Eisen durch Moorpflanzen in ihrem Gewebe, wie *Equisetum limosum*, einige *Junci* und *Carices* (welche alle in einem sauren Boden, der lösliche Eisensalze enthält, am liebsten wachsen), kann von Bedeutung sein.

Jedoch, alle diese Wirkungen sind viel zu unvollständig untersucht und bekannt. Sie müssen noch in der Natur selbst in ihren

(*Leptothrix ochracea*) an, mit einer viel größeren Menge amorphen kolloidalen Eisenoxyds. Die Menge im Eimerchen betrug 80 g.

Die Analyse der schleimigen rotbraunen Substanz ergab:

Organ. Substanz	18.7
Eisenoxyd	71.6
CaCO ₃	2.7
FeS	0.8
ZnO	3.5
Sand	2.4
	99.7

Das Pumprohr war oben vollständig von der Luft abgeschlossen. Zwischen den Brunnenwänden und dem Pumprohr waren drei Schichten angebracht: Kies, grober Sand, feiner Sand, zusammen 0.6 m Durchmesser. Alle Vorsorge wurde genommen, daß keine Luft im Pumprohr zutrat. Das aufgepumpte Wasser war dann auch sauerstofffrei; und beim Eisenoxyd befand sich etwas Schwefel-eisen, ein Reduktionsprodukt einer anaëroben Bakterie (nach BEYERINCK).

Der Versuch wurde noch zweimal mit gleichem Ergebnis wiederholt, und ist von Gewicht, um die Eisenoxydbildung aus Ferrokarbonat durch Organismen, ohne Zutritt von Luft, zu beweisen.

¹ SITENSKY: Über die Torfmoore Böhmens. Prag 1891. S. 217.

² Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn SITENSKY, der bis jetzt durch Amtsgeschäfte verhindert wurde, seine Arbeit zu publizieren.

Einzelheiten nachgespürt werden, bevor man beurteilen kann, inwiefern sie zu der Anhäufung von Fe_2O_3 aus Bodenwässern unter bestimmten Umständen beitragen können.

c. Absetzung von Eisenkarbonat aus Lösungen. Von den Ursachen, wodurch das Eisen sich als Ferrokarbonat aus Grundwässern in Bodenschichten absetzen kann, wissen wir sehr wenig. Kann es da stattfinden, wo das Wasser, nach der Oberfläche aufsteigend und also unter niederem Druck kommend, die Kohlensäure (wodurch das Salz in Lösung gehalten wird) verliert, und wo das Karbonat nicht oxydiert wird, weil der Luftsauerstoff nicht zutreten kann wegen der noch darüberliegenden Moorschicht?¹ Muß die Humifikation im Moor bis zu einem gewissen Stadium fortgeschritten sein, derart, daß die sogenannten Humussäuren nicht mehr entstehen, welche die Absetzung von Karbonat verhindern können? Auf beide Fragen läßt sich noch keine Antwort geben. Auch wissen wir gar nicht, wodurch das FeCO_3 an der einen Stelle kolloidal, an der anderen krystallinisch abgeschieden wird.

d) Bildung von Vivianit. Wie oben erwähnt, hat Dr. KLOBBIE den Vivianit, auch den scheinbar erdigen Vivianit im E.C. und E.V., von krystallinischer Struktur befunden.

Eine Bildung von Vivianit, unter Umständen, die bei den oben beschriebenen Moorschichten und in den Sandschichten unter Moor habe vorkommen müssen, ist experimentell verwirklicht. WIEGMAN und nach ihm auch GAERTNER haben im humussäure- und phosphorsäurehaltigen Moorwasser, mit Limonit gemischt, die langsame Bildung von weißem (schliesslich blauwerdenden) Vivianit erhalten, selbst als die Flüssigkeit an der Luft stand.²

Ferrokarbonat und Eisenoxyd sind oft in der Natur von Ferrophosphat begleitet. Wie er zwischen den Eisenspatkonkretionen zerstreut liegt, entweder an den Enden derselben, oder auf deren Oberfläche angehäuft liegt, wird unten ausführlich beschrieben. (S. 354 und 371.) Wo Pflanzenteile in Eisenrost metamorphosiert sind, kommt darauf

¹ GAERTNER (S. 51 seiner Schrift) weist auf das Ammoniak, das sich bei der Humifikation von stickstoffhaltigen Pflanzenteilen bildet und Kohlensäure aus dem Bodenwasser fortnehmen kann. Dies würde jedoch nicht genügen für die Masse des abgesetzten Karbonats; außerdem bindet der Humus selbst das Ammoniak.

² GAERTNER S. 50. Selbst beim längeren Verweilen von Eisen mit Phosphatlösungen in Gegenwart von organischen Substanzen hat BECQUEREL Vivianit bekommen. *Ann. Chim. Phys.* 54, 149.

vielfach Vivianit vor (S. 370).¹ GAERTNER fand im Mecklenburger Moor eine Druse von Eisenspat von der Gröfse eines Hühnereis, die im Innern mit Vivianit bekleidet war.² Alle diese Beobachtungen machen es höchstwahrscheinlich, wenn nicht sicher, dafs amorphes sowohl wie krystallinisches Ferrokarbonat in Vivianit verwandelt wird, durch eine Einwirkung: entweder des im Bodenwasser zugeführten Phosphats, entweder des bei der Verwesung von Pflanzen- und Tierresten in Lösung kommenden Alkaliphosphats (von K, Na oder NH_4). Kolloidales Ferrokarbonat und kolloidales Eisenoxyd können dabei Phosphorsäure aus ihren Salzen (in Lösung) absorbieren, und daraus kann, unter gewissen Verhältnissen, krystallinischer Vivianit entstehen. Im Falle des Eisenoxyds mufs daran noch eine Reduktion zu FeO durch Humussubstanzen vorhergehen. Der Übergang von kolloidalem Ferrophosphat in krystallinisches Vivianit ist eine schon bekannte Erscheinung. Sie ist erhalten von DEBRAY durch Erhitzung des Ferrophosphats³ mit einem grofsen Überschufs von Natriumphosphat, während 8 Tagen bei $50-60^\circ$. Dr. KLOBBIE hat gefunden, dafs diese Umsetzung schon bei der gewöhnlichen Temperatur in einem Tage stattfindet, wenn man zusammenbringt und von der Luft abschliesst:

1 Vol. FeSO_4	Lösung von $\frac{3}{5}$ mg Molek. kryst. Salz.
12 Vol. Na_2HPO_4	„ „ $\frac{3}{5}$ „ „ „ „
1 Vol. Eisessig.	

Der kolloidale Niederschlag löst sich grösstenteils zu einem Sol durch die Essigsäure. Allmählich bilden sich daraus Krystallaggregate von Vivianit, die alle optischen Eigenschaften der natürlichen Krystalle besitzen, und sich schnell oberflächlich an der Luft oxydieren. Auch mit H_2O_2 oxydieren sie sich, jedoch wieder nicht vollständig.

Man kann nicht behaupten, dafs dieser Bildungsgang der einzig mögliche ist. Aus einer Lösung, die FeO , CaO , MnO , P_2O_5 , CO_2 in gewissen Verhältnissen enthält, können vielleicht bei Änderungen — von Temperatur, Konzentration, Druck (Konzentration der Gasphase),

¹ Rohrstengelteile, Wurzeln, tierische Reste u. s. w. in Sand und Thonböden, worin sich Eisenoxyd abgesetzt hat, zeigen oft blaue Fleckchen oder selbst blaue Wände.

² Die Öffnung war noch sichtbar, worin nach GAERTNER's Meinung die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit eingedrungen war, welche die unterste Schicht des Eisenspats in Vivianit verwandelt hat.

³ Aus Ferrosulfat- und Natriumphosphatlösung bereitet. *Compt. rend.* 59, 40.

a Wildervank.
b Neue Pekel Aa.
c Onstwedde.
d Stadskanaal.
e Horsten.
f Buinen.

g Eksloo

h Valthe.
i Weerdinge.

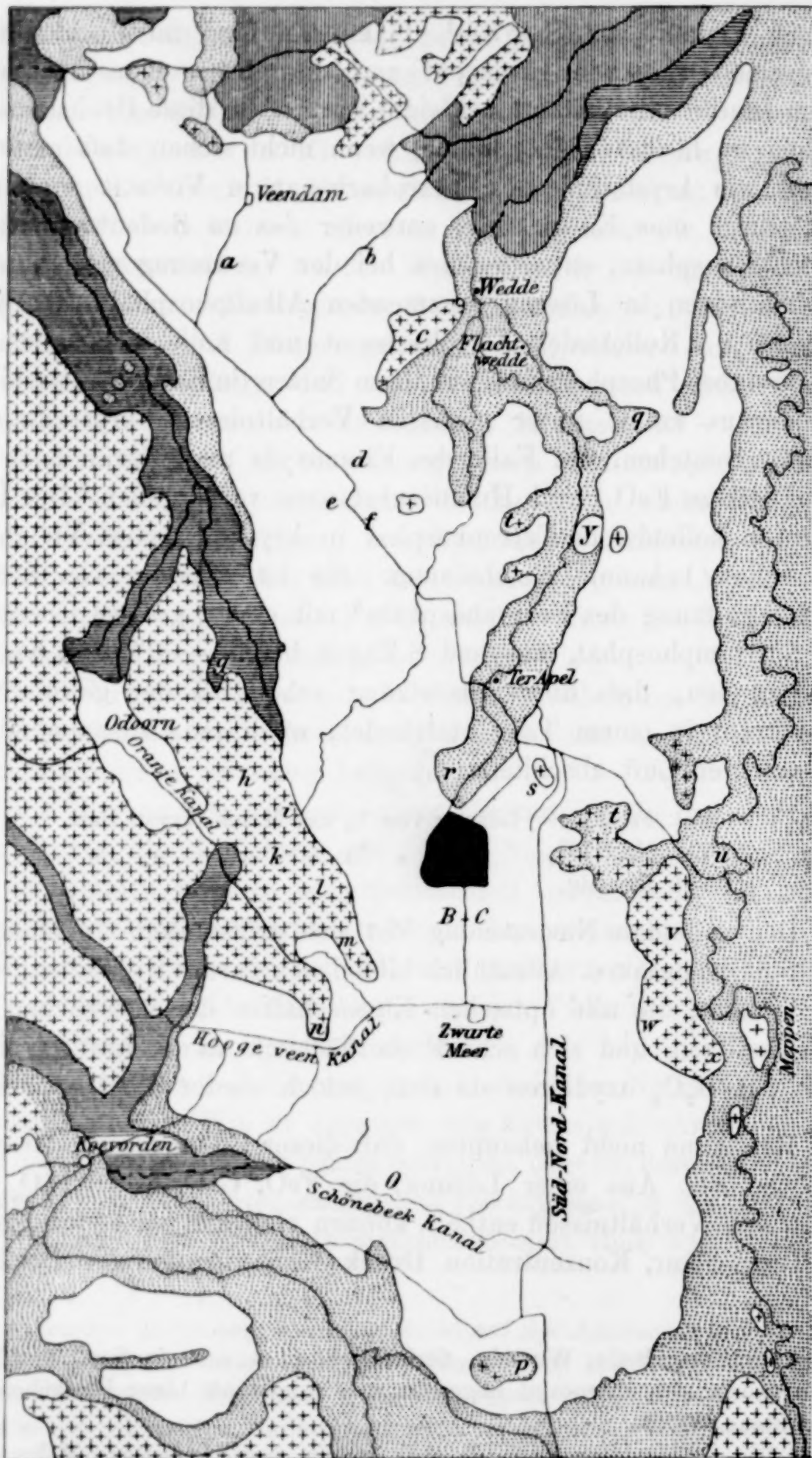
k Emmen.
l Angelsloo.

m Neu Dordrecht

n Erica.

o Neu Schoone-
beck.

p Alte Picardie.



Aschendorff.

q Boertange.

y Sellingen.

r Roswinkel.

s Rutenbroek.

t Altenberg.

u Haren.







BC Barger Comp.

v Wesuwe.

w Neu Versen.

x Grofs Fullen.

o Lingen.

- | | | | |
|---|---------------------------------|---|-------------------|
|  | Hochmoor (teilweise vergraben). |  | Sanddiluvium. |
|  | Rasenmoor. |  | Meeresthon. |
|  | Skandinav. Diluvium. |  | Emmer Compascuum. |

Anziehungscentra — verschiedene Verbindungen FeCO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ auskrystallisieren, ohne daß Metamorphose dabei stattfindet.

Aus dieser Übersicht ergibt sich, wie höchst dürftig unsere Kenntnisse noch sind über die Bildung dieser Eisenverbindungen in der Natur. —

IV. Die Eisenanhäufungen in den Niedermooren unter Hochmoor von Drenthe (Emmer Compascuum).

Bevor ich diese Bildung beschreibe und eine Erklärung derselben versuche, ist es nötig, die Lage des Moores in Beziehung des umgebenden Terrains und dessen Bau zu betrachten.

A. Die Lage.

Das E.C.-Moor liegt in der Mitte der ausgedehnten Hochmoorformation im östlichen Teil der Provinzen Drenthe und Groningen und im angrenzenden Teil von Hannover. Die kleine geologische Karte¹ (auf S. 344) umfaßt dieses Moorgebiet, mit den dasselbe umschließenden Diluvialböden. Die letzteren bestehen hauptsächlich aus diluvialem Sand. Nur an einzelnen Stellen, ungefähr in der Mitte, wird die Moorbildung durch Skandinavisches Geschiebediluvium begrenzt, nämlich: im Westen durch die Ausläufer des Diluvialgebietes in Drenthe — den Hundsrücken —, an der östlichen Seite durch ein Geschiebe Diluvium (Groß-Fullen, Wesuwe, bis Altenberg), welches das Hochmoor von den mehr östlich gelegenen Sandböden der Ems trennt. Der nördliche Teil der Hochmoorformation wird durch die auspringenden Sandböden von der Landschaft Westerwolde in der Provinz Groningen (südlich bis Roswinkel sich ausdehnend) in zwei Teile getrennt.

Der Untergrund des Moores ist Sanddiluvium. Das Liegende des ganzen Moores fällt ab, ohne Unterbrechung von Süd nach Nord, erst etwas stärker, weiterhin schwächer.²

In der Mitte dieses ausgedehnten Gebietes, ungefähr da, wo die Trennung in einem westlichen und einem östlichen Teil anfängt, liegt

¹ Diese Karte ist einer Abhandlung von Dr. J. LORÉ entnommen: Les hautes tourbières au nord du Rhin. *Archives du Musée, TEYLER* 1895, (2. Serie) Tom VI. 4. Partie.

² Zum Beweise führen wir die folgenden Zahlen an. In SALFELD'S Geographische Beschreibung der Moore vom nordwestlichen Deutschland sind die Höhenzahlen des Sandbodens entlang des Süd-Nordkanals angegeben. Von

das E.C.-Moor. Von da aus nach dem Westen gehend, erreicht man den hohen Hundsrücken; nach dem Osten gehend gleichfalls Skandinavisches Diluvium (von Altenberg und Wesuwe). Das E. C. hat also eine eigentümliche Lage, denn die genannten Grenzen, besonders der Hundsrücken, liegen bedeutend höher als der Sandboden, der zwischen diesen beiden Grenzen unter dem Mooregebiet liegt. Dieses Terrain hat einigermassen die Form einer breiten Rinne mit aufstehenden Rändern, welche langsam in nördlicher Richtung herabfällt.¹

Nordhorn bis zum Kanal Haren-Rutenbroek sind diese: $22\frac{1}{4}$, 25, 20, $18\frac{3}{4}$, $17\frac{1}{2}$, $16\frac{3}{4}$, $15\frac{3}{4}$, $13\frac{3}{4}$, $12\frac{1}{3}$ M. + A. P. (Amsterdamer Pegel.)

Mit Hilfe der niederländischen „Waterstaats“-Karte, und von einigen anderen Terrainkarten kann man die folgenden Höhezahlen finden, in der Richtung vom Süd nach Nord. Für den südlichen Teil des Moores ist das Mittel der Höhenzahlen genommen, über eine Ost-Weststrecke des Gebietes,

	M + A. P.
Schönebeck-Kanal	18.15
Auf der Breite von Groß-Fullen	16.75
Neu-Dordrecht	15.80
{ Grenzscheidung zwischen	
{ Barger Compasc. und Emmer Compasc.	14.40
Mitte des E. C.	13.60

Westlich	M + A. P.	Östlich	M + A. P.
In der Nähe von Ter Apel	11	In der Nähe von Ter Apel .	11
Anfang des Valthermond .	9.60	do. Ter Haar .	10.40
„ „ Exlöermond .	8.20	do. Sellingen .	7.5
„ „ Buinermond .	6.80	Bourtange	5.6
Weg nach Pekel Aa . .	4.80	Wedde	3.5
Bareveld	3.5		
Veendam	2.3		

¹ Zur Erläuterung geben wir die folgende Skizze:

Westliche Grenze	In der Mitte	Östliche Grenze
M + A. P.	M + A. P.	M + A. P.
Erica und Neu-	Südliche Hälfte	Neu-Versen . 22.—
Dordrecht . . . 25.70	des Barger C . 15.50	Nördlich von
Angelsloo . . . 24.—	Grenze zwischen	Wesuwe . 22.—
Emmen-	Barger C. und	Altenberg. . >15.—
Weerdinge. . . 23.66	E. C. 14.40	
	Nördliche Hälfte	
	des E.C. . . . 13.—	

Das Grundwasser, das aus den höheren Diluvialschichten in die tieferliegende Sandschicht, welche die Grundlage des großen Moores bildet, abströmt und darin aufquellt, enthält Eisen gelöst, wie man an vielen Orten beobachten kann.¹ Die Absetzungen von Eisenoxyd sind jetzt noch am leichtesten in den Bruchländern zu beobachten, unter einer dünnen Moorschicht oder unter moorigen Wiesen, z. B. im Gebiete von Roswinkel (*r* auf der Karte), bei den Horsten (*e* auf der Karte) u. s. w. Unter dieser Schicht kommt oft viel Wiesenerz vor, und stellenweise auch Vivianit.²

Aus allem diesem folgt:

Die Lage des E.C. erlaubt die Annahme, daß die unterliegende Sandschicht und die darauf liegende Moorschicht (der Darg mit den Nestern) aus dem höheren diluvialen Boden durch abströmendes und

¹ Dr. BORGMAN, der seine Inauguraldissertation über die Bildung der Hochmoore in Drenthe und Nord-Brabant geschrieben hat, teilte mir mit, daß er den Eisengehalt des Grundwassers am deutlichsten gesehen hat beim Bau der großen Schleuse an der Stelle, wo der Oranjekanal jetzt im Hoogetveenkanal ausmündet (siehe die Karte). Die Kanäle waren damals noch nicht verbunden. Der Boden war tief ausgegraben zum Bau der Grundlagen der Schleuse. Der Boden des Kanals war auf einer Tiefe von 14.9 m + A.P. gelegen; das Wasser stieg darin bis 16.9 + A.P. Der Sandboden unter der Moorschicht gehört hier zum Hundsrücken, und besteht aus Sand und Blocklehm (eine Moräne). An dieser Stelle wurde tagelang beobachtet, daß aus dem östlichen Ufer des Oranjekanal ein violettrotes Wasser strömte, das von den Arbeitern „Ochsenblut“ genannt wurde. Der Strom kam aus einer Sandschicht oberhalb einer lehmhaltigen Diluvialfalte am Tage, war ± 10 m breit, und folgte dem Abhang der Falte. Die rote Farbe wurde durch das sich an der Luft oxydierende Ferrokarbonat hervorgebracht.

Auch das Wasser der Kanäle bei Roswinkel (*r*), Valthe (*h*) ist durch das Eisen des aufquellenden Grundwassers braunrot gefärbt.

² In der Mitte des Bargermeeres liegt ein kleiner See, das „Zwartemeer“ (siehe die Karte), woraus ein Moorbach entspringt, der längs des E. C. läuft, und östlich von Roswinkel (*r*) sich in einigen Ästen zerteilt. Hier, am Ende des Sanddiluviums (bei Ter Apel) liegt nur wenig Moor; die Bruchländer in der Umgegend sind moorige Grasländer. Bei den Horsten (*e* a. d. Karte) wird Eisenerz ausgegraben.

In der Landschaft Westerwolde (Sanddiluvium) findet man eisenreiche Bruchländer zwischen Onstwedde (*e*) und Stadskanal (*d*), im Maarsinger Broek. Entlang der verschiedenen Bäche in Westerwolde, die den Namen *A* tragen, findet man gleiches.

aufquellendes Wasser ihren Eisengehalt bekommen haben. Gleiches ist von REINDERS für den Raseneisenstein im Diluvialboden zu Ederveen, Gorssel, Herinckhave, Haaksbergen konstatiert.

B. Bau des Moores.

Das E.C.-Moor besteht aus vier Schichten (Fig. 6). Die unterste, Darg genannt, ruht auf dem Sandboden. Eine dünne Schicht von

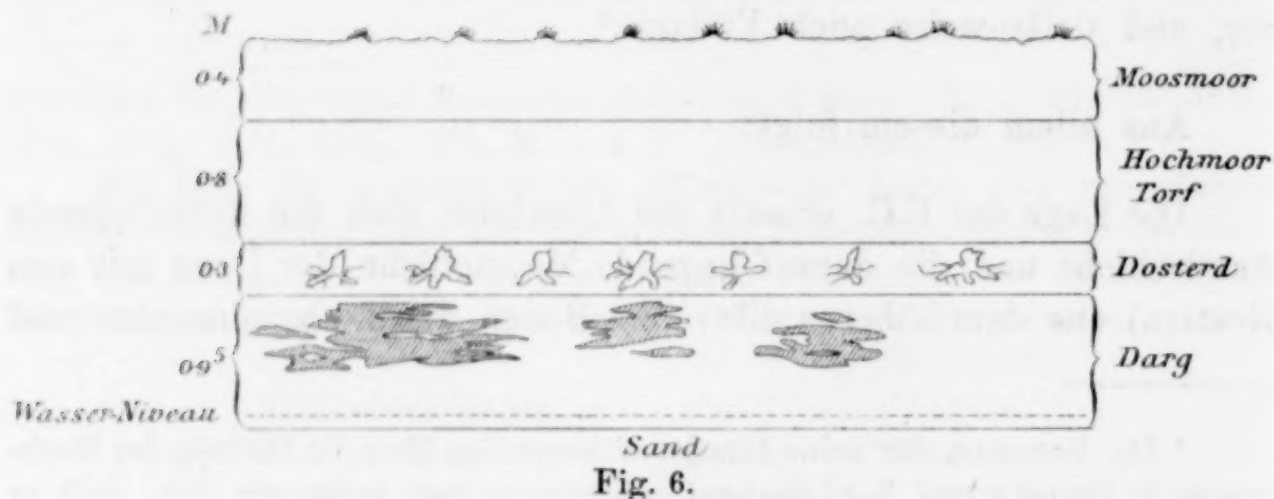


Fig. 6.

± 1 d. M. bildet den Übergang von Sand und Darg, und wird „Klip“ genannt. Nur in dieser untersten Schicht des Moores kommen, wie schon gesagt, die Eisennester vor. Sie ist kein Hochmoor, sondern ein Bruchmoor und hat eine Dicke von 0.5—1 m, zuweilen von 1.5 m. Sie ist später überdeckt worden durch einen Wald, dessen Wurzeln und unterste Stammteile (Stumpfe) noch übrig sind in einer Schicht von ± 3 d. M. Diese Schicht trägt den Namen von „Stobbe“-oder „Dosterd“-Schicht. Auf dieser Schicht hat sich nachher gewöhnliches Hochmoor gebildet (Blaue Klien genannt),¹ und zuletzt eine Schicht graues Moor („Mosveen“ = Spagnummoor). Das ganze erreicht eine Dicke von 2.5 bis 4 m.²

Die folgenden zwei Profile aus dem E.C., nebst zwei Profilen nördlich und südlich davon, und die Fig. 6 erläutern den Bau des Moores:

¹ Dieser „blaue Klien“ liefert den gewöhnlichen guten Hochmoortorf, welcher in diesen Gegenden gestochen wird.

² Das Moor bot bei unseren Besuchen eine gute Gelegenheit zur Beobachtung ihres Baues, weil es über eine große Oberfläche „angeschnitten“ ist. Jedes Jahr werden schmale Streifen von einigen hundert Meter Länge, durch Zwischenräumen getrennt, vergraben. Die senkrechten Wände geben ein ausgedehntes Feld für die Beobachtung der Schichten und der Eisennester; jeden-

Tabelle XII.

Mächtigkeit der Schichten in Meter.

	Nördlich vom E. C.	E. C.	E. C.	Südlich vom E. C. b. d. schwarz. See
Sphagnum-Moor .	1.1	0.4	0.7 ⁵	0.8
Blaue „Klien“ .	1.4	0.8	0.3	2.0
Stobbe-Schicht .	0.4	0.3	0.2 ⁵	0.3
Darg	0.5	0.9 ⁵	1.0	0.8
Klip	—	± 0.1	—	—

Auch die Moorböden,¹ die nördlich vom E.C. zwischen der westlichen Grenze des Moores und dem Stadskanal liegen, haben grösstenteils eine ähnliche Zusammensetzung. Auch in diesen kommen in der Dargschicht Nester vor, doch in welcher Menge und Ausbreitung ist mir nicht bekannt.

C. Die Dargschicht.

Diese Schicht, worin die Eisenkarbonatnester so zahlreich vorkommen, ist, wie gesagt, kein Hochmoor, sondern ein Bruchmoor. Dr. J. FRÜH (Zürich) hatte die Güte, sie mikroskopisch zu untersuchen, und teilte mir das folgende mit, wofür ich ihm zu grossem Dank verpflichtet bin.

Probe A. Torf unmittelbar an einem Neste grenzend:

Makroskopisch: Sehr dünnstieferig, schwarz, enthält Samen von Menyanthes.

Mikroskopisch (nach Aufweichung mit verdünnter Kalilauge-Vergrößerung 450): Blattreste von: Alnus oder Betula von Hypneen, von unbestimmbaren krautartigen Pflanzen — Radizellen von Grami-

falls solange sie nicht bedeckt („bestopt“ sagen die Arbeiter) werden mit dem „Graaw veen“ (Sphagnummoor) aus der obersten Schicht, welches im Spätsommer dagegen aufgeschichtet wird.

¹ Siehe die Karte.

Die Moorfläche trägt verschiedene Namen, die den naheliegenden Dörfern entlehnt sind. So folgen von Süd nach Nord aufeinander die Moore von Valthe, Exloo, Buinen, Drouwen, Gasselter-Nyveen, Gasselter-Boerveen, Bonnerveen. (Diese Orte sind alle auf der Karte angezeichnet.) In allen liegen die vier Schichten: Grauwveen (Moosmoor), Blauer Klien, Dostert, Darg. Nur fehlt hier und da die Dosterdschicht, z. B. in Gasselter-Nyveen und Exlörveen, und hinten im Drouwenerveen und Buinerveen. Die drei letztgenannten Moorteile und die vorderen Teile vom Buiner- und Drouwenermoor sind schon vergraben.

neen — Pollenkörner von *Alnus*, *Betula*, *Ulmus campestris*, *Salix*, *Pinus*, vereinzelt von *Vaccineen* (Heidelbeergewächse, wahrscheinlich von *Calluna vulgaris*), *Gramineen* — Sporen von *Filices*, vereinzelt von *Sphagnum*, aber keine anderen Reste von *Sphagneen*.

Probe B. Torf auf 2 Meter Abstand von einem Neste gelegen.

Makroskopisch: Wie A und ziemlich viel *Betulaborke*.

Mikroskopisch: Vorherrschend Wurzeln, Zweige, Blätter von *Vaccineen*, namentlich von *Calluna vulgaris* (nach der vorhandenen Epidermis der Blätter zu schließen) — Radizellen wie A — Pollenkörner wie A, jedoch viel von *Vaccineen* und *Betula*, sparsamer von *Alnus* und *Pinus*. Ein einziges Mal wurde ein Teil des Blattes von *Sphagnum acutifolium* beobachtet, der eine Art Torfmoor bildet, welche in Wäldern gemein ist.

Die für Hochmoor charakteristischen *Sphagneen* kommen also in dieser Moorschicht nicht vor. Die mikroskopische Untersuchung zeigt ein Flachmoor an, und zwar ein Bruchmoor (Rasenmoor) mit zahlreichen Gesträuchern und Farnkräutern, das gewiß unter reichlicher Bewässerung gestanden hat. Das Anzeichen einer lakustren Bildung, *Diatoméen*, *Spongillennadeln* fehlt. Auch fehlen die *Mineral-splitter* fast ganz. — (So weit Dr. FRÜH).

Der Torf ist schwärzer, dichter und härter als der Hochmoortorf, und nähert sich dadurch dem Torfe aus den lakustren Torfbildungen in den Niedermooren der Provinzen Holland, Utrecht und Friesland. Deswegen wird dieser Torfschicht der Namen „Darg“ gegeben.

Die chemische Untersuchung stimmt mit dieser Diagnose überein. Der Gehalt an mineralen Bestandteilen ist nach Abzug des Eisenoxys sehr gering (0.5—1.2); das Eisenoxyd dagegen ist verhältnismäßig hoch. Zur Vergleichung füge ich die Analyse der Moorsubstanz aus der untersten Schicht im Teschendorfer Moore (Mecklenburg) dazu.

(Siehe Tabelle XIII auf Seite 351.)

Die Asche hat durch das Eisenoxyd eine rote Farbe. Die ganze Moorschicht ist also mit einer kleinen Menge Eisenoxyd durchdrungen, enthält dagegen sehr wenig mineralische Bestandteile, namentlich wenig Kalk. Dieses bestätigt, was oben gesagt, daß das Moor unter reichlicher Bewässerung, und zwar mit kalkarmem Wasser, auf einem Sandboden gebildet ist. Es unterscheidet sich in dieser

Tabelle XIII.

	Im Emmer Compascuum			Tischendorff
	Lufttrocken			
	V. BEMMELEN	V. BEMMELEN	HOITSEMA	GAERTNER
	Auf 2 m Entfernung von einem Neste	In der Nähe eines Nestes	Unmittelbar an einem Neste anliegend	
Aschengehalt (ohne Eisenoxyd)	$\frac{0}{100}$ 1.1 ⁷	$\frac{0}{100}$ 1.4	$\frac{0}{100}$ 0.6	
Fe ₂ O ₃	2.0 ⁶	1.8	4.7	4.0 ²
CaO	0.3 ²	0.5 ⁶	0.3	3.6 ⁸
MgO	0.2 ⁰	0.1	n. b.	0.0 ³
Alkalien	<0.0 ⁵ ²	<0.0 ⁵	„	n. b.
P ₂ O ₅	0.0 ⁹	0.0 ⁹	„	0.5 ⁷
SO ₃	0.2 ⁶	0.3 ⁵	„	1.4
Cl	Spur	Spur	„	n. b.
SiO ₂	0.0 ⁷	0.1	„	„
Organische Substanz .	82.5	82.	77.8	{ 85.0 1.1 ⁴ CO ₂
Wasser b. 105° ausgetr.	14.5	15.	16.9	4.2 ¹ Sand
	100	100	100	100

Hinsicht von den lacustren Moorbildungen, die in einem kalkreichen Wasser entstanden sind,³ und von Grünlandsmooren im allgemeinen.

¹ n. b. = nicht bestimmt.

² <0.05 = kleiner als 0.05.

³ Z. B. in den Niedermooren der Provinzen Nord- und Südholland, Utrecht, Friesland, welche lacustrisch gebildet sind. Ich fand in verschiedenen Proben Torf aus Reeuyk (Prov. Südholland) nur 0.4—0.5 Eisenoxyd:

	$\frac{0}{100}$	
Miner. Bestandt.	{ 4—6 Thon u. Sand. 5—7 Übrige.	
Kalk	3 ⁵ —4 ⁵	
Magnesia	0.3—0.4	
Kali	0.06—0.07	
Natron	0.08—0.09	
Phosphorsäure	0.05	
NaCl	0.1—0.2	
Schwefelsäure	0.5—1.3	
Schwefel	1—1.3	
Eisenoxyd	0.4—0.5	

Die Asche dieser Torfart (Baggertorf) ist weifs. Bei der Bildung dieser Mooren ist kein Eisen zugeführt.

Es enthält selbst noch eine geringere Menge, als gewöhnlich für Hochmoor angegeben wird.¹

D. Lage, Verbreitung und Zusammensetzung der Nester.

Die Nester liegen auf verschiedener Höhe in der Dargschicht, von der Sandschicht² abgerechnet.

Der oberste Teil der Schicht enthält jedoch keine oder nur sparsam kleine Nester; ein einzelnes Mal wurde beobachtet, daß ein Nest sich bis in die Dosterdschicht ausdehnte.

Die Größe der Nester ist außerordentlich verschieden. Sie variieren von sehr großen bis zu Flecken und Flecklein. Bisweilen ist eine Menge Nester zusammen; anderswo liegen sie weiter auseinander. An gewissen Stellen ist die Menge so groß, daß es der Mühe nicht lohnt, das dazwischen liegende Moor zu vergraben. Die Arbeiter nennen sie „Witte Klien“ (weiße Torfsubstanz).

Die Nester sind von sehr unregelmäßiger Form, immer in der Länge und der Breite ausgedehnt, nie in der Höhe. Sie besitzen Ausläufer und Verzweigungen, zwischen der schwarzen Moorsubstanz, in horizontaler Richtung. Einzelne Nester zeigen eine schwach gebogene Form mit der konvexen Seite nach oben. Wo mehrere Nester auf gleicher Höhe neben einander vorkommen, beobachtet

¹ Ich entlehne WOLLNY die folgende Übersicht und gebe die Zahlen des E. C.-Moors dabei:

In Mittelzahlen enthält		Mineral- stoffe	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	N
Grünlandsmoor	Niederungsmoor	10.0	0.25	0.10	4.0	2.5
	Gebirgsmoor	5.0	0.20	0.10	1.0	2.0
Hochmoor	Heidehumus	3.0	0.10	0.05	0.35	1.2
	Moostorf	2.0	0.05	0.03	0.25	0.8
Bruchmoor	Torf des Emmer	0.6*			0.3	
	Compascuum	bis	0.09	<0.05	bis	
	(lufttrocken)	1.2			0.5	

* Nach Abzug des Eisenoxyds.

² Ich habe einzelne, aus der Sandschicht stammende, harte Sandkonkretionen mit Eisenspat und Vivianit gefunden, doch kommen diese selten in der Sandschicht unter dem Moore im E. C. vor. Sonst würde sich dieses beim Graben der zahlreichen größeren und kleineren Kanäle ergeben haben. Kundige Leute verneinen dies.

man in dem Profil zwischen denselben und an beiden Seiten kleinere Flecken und Streifen, welche nach unten im Moor eine grössere Ausdehnung erhalten. Die Nester thun sich also vor, als eine mehr oder weniger scheibenartig begrenzte Höhle (mit dem weissen Kien ausgefüllt), welche zahlreiche seitliche Ausläufer besitzt.

Die Fig. 6 (S. 348) giebt die Ansicht eines Profils, das in einem gegrabenen Loch mit senkrechter Wand beobachtet wurde. In Fig. 7



$\frac{3}{40}$

Fig. 7.

ist das eine Nest auf grösserem Maassstabe gezeichnet. Fig. 8a giebt einen (nach CD) horizontalen,¹ Fig. 8b einen (nach AB) vertikalen Durchschnitt eines Nestes, wie wir uns dasselbe vorstellen. Es er-



Fig. 8a.



Fig. 8b.

¹ Die Ausbreitung des Nestes nach hinten, in horizontaler Richtung, ist in der Zeichnung abgebrochen.

läutert, daß die Teile *a, b, c, d, e*, welche sich im vertikalen Durchschnit (wie in Fig. 6) getrennt vorthun, zu demselben Neste gehören. Ebenso *a'* bis *f'*.

Das größte Nest, das von Dr. HOITSEMA beobachtet wurde, hatte eine Länge von 14 m, eine Breite von mehr als 6 m und eine Höhe von $\pm \frac{1}{2}$ m, nach den Seiten scheibenförmig abnehmend.

Diese Höhe ist beträchtlich, da die ganze Dargschicht nur ± 1 m Mächtigkeit hat.

Diese größeren, kleineren und kleinsten Nester sind ausgefüllt mit „Witte Klien“, der an der Luft feuerrot wird, und dessen Analyse mitgeteilt ist auf S. 316. Die Substanz ist ein größtenteils amorphes wasserreiches Ferrokarbonat, mit wenig Calciumkarbonat und eine Spur Ferrophosphat, und gemischt mit noch keinen 10% Parzellen von Pflanzenfasern. Merkwürdig ist es, daß darin einige Prozente mikrokristallinisches Eisenspat nicht fehlen, und daß auch einzelne Aderchen vorkommen, die nebst Pflanzenfasern hauptsächlich daraus bestehen. Eine Ader davon wurde von 0.5 m Länge und 0.1 m Höhe und wahrscheinlich auch einige Dezimeter Breite beobachtet. Sie enthielt (siehe die Analyse auf S. 318) $\frac{1}{4}$ Pflanzenfaser, $\frac{1}{8}$ amorphes FeCO_3 und 62% kristallinisches FeCO_3 (Eisenspat). Der Gedanke drängt sich auf, daß der Kristalleisenspat schon ursprünglich sich im Moor abgesetzt hat, und daß das amorphe (kolloidale) Ferrokarbonat aus abgesetztem Eisenoxyd durch Reduktion entstanden ist, nachdem die Schicht vom Wasser ganz getränkt und von der Luft abgeschlossen worden ist. Wir kommen darauf im VI. Abschnitt (Konkretionen im Ederveen) zurück.

Sehr merkwürdig ist es, daß oft an dem östlichen und westlichen Ende der Nester eine Anhäufung von Vivianit vorkommt. Dies ist wiederholt beobachtet¹ und war sehr deutlich beim Riesennest von 14 m Länge, das wir oben erwähnt haben (S. 354). Man bedenke dabei, daß die Fläche, nach welcher das Moor eingeschnitten wird, von Ost nach West gerichtet ist, und der Untergrund im ganzen von Süd nach Nord fällt.

Die Analyse I (S. 331) bezieht sich auf dem auf diese Weise vorkommenden Vivianit. An der Luft getrocknet wird er hellblau. Er ist sanft beim Anfühlen und im trockenen Zustande blättrig,

¹ Die Beobachtung liefs sich an vielen Orten deutlich anstellen, weil beim Abgraben des Moores die unbrauchbaren Eisenverbindungen nach hinten geworfen werden, und in der Ordnung, worin sie aufeinander in den Nestern folgten, zurückzufinden waren.

wie eine lose zusammenhängende Masse von unregelmäßig aufgehäuften dünnen Schichtchen. Die Substanz besteht aus mehr oder weniger Torfteilen, viel krystallinischem Ferrophosphat (Vivianit) und etwas amorphem Ferrokarbonat (das beim Trocknen zu Eisenoxyd oxydiert). Sie ist also wohl als ein Übergang von den „Weissen Klien“ in Vivianit zu betrachten.

Indessen kommt der Vivianit auch stellenweise in dem „Weissen Klien“ der Nester eingesprenkelt vor, also in kleinen Flocken. Es sind dies kleine, mehr oder weniger runde Bröcklein; sie sind härter, denn sie geben beim Schneiden mit einem Messer einen kreischenden Klang. Oft bestehen sie aus Schichtchen Ferrokarbonat und Ferrophosphat, grösstenteils krystallinisch. So wurden Stücken beobachtet, dessen äussere Schicht weifsartig blieb, indem dagegen der Kern, bei der Berührung mit Luft, bald blau wurde. Im allgemeinen hängen die blau werdenden Fleckchen in der „Weissen Klien“-Masse zusammen mit kleinen Mengen, die weifs bleiben. An einzelnen Stellen wurden weifsbleibende Stellen von Phosphat angetroffen, allein, oder in der Mitte von blau werdendem Vivianit, krystallinischem oder amorphem Eisenspat. Auch kommen Adern vor, die hauptsächlich aus amorphem weissen, grau bis graubraun werdendem Ferriphosphat bestehen, wie die Analyse II auf Tab. IV (S. 331) ausweist. Es scheint also, dass neben dem krystallinischen Vivianit, welcher sich an der Luft unter Oxydation bläut, ein amorphes Phosphat vorkommt, das eine Ferriverbindung ist und sich also nicht bläut (siehe darüber S. 333, 334).

Vivianit in sichtbar ausgebildeten Krystallen, wie sie von REINDERS und von uns in dem Raseneisenstein von E.V. beobachtet sind, haben wir in dem Moore von E.C. nie gefunden.

E. Versuch zur Erklärung von der Bildung der Nester im E. C.

Aus allem, was oben angeführt ist, lässt sich ableiten, dass die Bildungsweise der Nester von „Witte klien“ eine andere gewesen ist, als die der „Oerbänke“.

Sie müssen während der Bildung der Dargschicht, worin sie vorkommen, entstanden sein; nicht später, denn sie enthalten nur wenig organische Rester ($< 10\%$ Pflanzenfasern) und sind vom Darg ganz umschlossen. Sonst müfste Moorsubstanz auf bedeutenden Strecken verschwunden sein. Auch kann das Eisen nicht später von oben zugeführt sein, denn die Dargschicht ist mit einem Wald

überdeckt worden und dieser wieder mit einer dicken Hochmoorschicht. Diese Schichten enthalten kein Eisen.

Die Eisenanhäufungen müssen in Wassergruben und Wasserläufen in dem sich bildenden Moor abgesetzt sein. Ihre Form entspricht daran vollständig. Die Nester sind alle in horizontaler Richtung gestreckt und besitzen Verzweigungen und Ausläufer, gleichfalls in horizontalen Richtungen.

Der mikroskopische Befund hat gelehrt, daß die nesterführende Dargschicht ein Bruchmoor ist, welches aus zahlreichen Gesträuchen und Farnkräutern gebildet und unter reichlicher Bewässerung gestanden hat. Wie oben erwähnt (S. 347), hat die Lage des E. C. es mit sich gebracht, daß reichlich Wasser aus den höheren Diluvialböden dahin geflossen ist, und daß es in einem morastigen Zustande verkehrt hat.

Dieses Wasser enthielt damals wie jetzt noch Eisenkarbonat, durch Kohlensäure gelöst (S. 347).¹ Es floß gewifs für einen Teil als Grundwasser durch die Sandschicht (in der Richtung Süd-Nord), jedoch auch in den Bettungen von Bächen und Wasserläufen. Mit den Jahreszeiten muß die Zufuhr von Bodenwasser periodisch gestiegen und gefallen sein. Beim Fallen des Wassers entstand Gelegenheit zur Absetzung von Eisenverbindungen, namentlich wo eine Vegetation und ein daraus entstehendes Moor das Abfließen und das Fallen des Wassers erschwerte und also das Stagnieren desselben beförderte.

Die Tränkung der Moorschicht (soweit sie allmählich gewachsen war) mit dem eisenhaltigen Wasser kann jedoch die Nesterbildung nicht verursacht haben; was sich an der Oberfläche der Verdampfung absetzte, kann nicht bedeutend gewesen und muß wieder fortgeschwemmt sein; höchstens kann dadurch das ganze Moor schliesslich die schwache Einmischung von $\pm 2\%$ Eisenoxydul bekommen haben, die bei der Analyse des Torfes sich ergeben hat (S. 351).

Auch kann man die Nester nicht betrachten als eine Eisenkonkretion, die sich aus der unteren Sandschicht im Moore ausgebreitet hat. In der Sandschicht könnten sie zwar entstanden sein an Stellen, wo ein geringer Widerstand das Aufquellen des Bodengewässers verursachte. Jedoch in dieser Sandschicht ist wohl stellen-

¹ Vielleicht ist das Wasser damals noch eisenreicher gewesen, weil es aus früher in der Nachbarschaft abgesetztem Eisenoocker wieder Eisen gelöst hatte.

weise etwas „Oer“ gefunden, aber nur spärlich.¹ Auch würden dann die Nester nicht abgesondert in den höheren Teilen der Dargschicht vorkommen.

Man muß darum Gruben und Wasserläufe im Moor während der ganzen Zeit ihrer Bildung annehmen. Dieselben müssen wohl in der so ungleichmäÙig anwachsenden Moorschicht, wodurch fortwährend viel Wasser floÙ, entstanden sein. In Gruben und Wasserläufen konnte das damals wahrscheinlich eisenreiche Wasser länger stagnieren, der Luftsauerstoff besser zutreten und die Absetzung von Eisenoxyd aus Eisenbikarbonat reichlicher stattfinden. Hatte sich also eine dünne Schicht abgesetzt, so beförderte diese im nächsten Jahre das Stagnieren des Wassers, weil das Eisenoxyd den Boden weniger durchlässig gemacht hatte, und zugleich die Vegetation (und also auch die Moorbildung) zurückbleiben that bei derjenigen in der Umgebung.

Dieser ProzeÙ muß Jahre fortgedauert haben, bis die von den Seiten und nach der Mitte zu überwachsenden Pflanzen die Gruben und Wasserläufe wieder überwuchert und abgeschlossen hatten. Eine Zeitlang kann das Wasser noch in diesen Räumen einen Weg gefunden haben, bis sie ganz mit Eisenoxyd und Pflanzenfasern angefüllt waren, und also ein Nest mit dessen vielen Verzweigungen entstanden war.

Die Absetzung in Gruben und Adern kann nur eine endliche Zeit gedauert haben. Denn das stets höher wachsende Moor muß ein Hindernis für das zufließende Wasser geworden sein, so daß es andere Wege wählte. Die Morastpflanzen wurden durch Landpflanzen ersetzt. Ein Wald entstand, und darauf wieder eine Vegetation, woraus sich das Hochmoor gebildet hat (siehe die Profile S. 349 und Fig. 6).

Das aus den höheren diluvialen Böden herstammende Grundwasser und die daraus entstandenen Bäche und Wasserläufe haben keine Sand- oder Thonteilchen in die Nester gebracht; auch nur wenig kohlensauen Kalk. Das stimmt damit überein, daß die Sandformation in Drenthes und Groningens östlichem Teil kalkarm ist.²

¹ Siehe die Bemerkung 2 auf S. 352.

² Überdies setzt sich kohlensaures Eisenoxydul viel rascher ab, als kohlensaurer Kalk, aus der Lösung in Kohlensäurewasser, wenn diese an die Luft tritt. Ich habe oft beobachtet, daß eisenhaltiges Wasser, klar aus dem Brunnen aufgepumpt, rasch an der Luft einen weißen Niederschlag bekam, der sich bald rötete.

Jedoch wir finden in den Nestern kein Eisenoxyd, sondern Ferrokarbonat (größtenteils amorph, nur in geringer Menge kristallinisch). Ich halte es darum für höchst wahrscheinlich, daß das Eisenoxyd erst später, während der Vertorfung des Moores und dessen Abschließung von der Luft, durch Reduktion mittels Humusstoffen in amorphes kolloidales FeCO_3 verwandelt ist. Doch bleibt die Frage offen, ob wir diese Reduktion den $\pm 8\%$ Pflanzenüberresten, die sich zwischen dem Eisenkarbonat befinden, zuschreiben dürfen, oder auch die Einwirkung von löslichen Humusstoffen aus der umgebenden Moorschicht annehmen müssen. An unserer Kenntnis des Reduktionsprozesses fehlt noch zu viel, um die Frage zu erledigen.

Kann die Form und die Lage der Nester auf obige Weise nicht unbefriedigend erklärt werden, so ist es fraglich, ob dies auch von der Ausfüllung der Nester mit $\frac{9}{10}$ Ferrokarbonat auf $\frac{1}{10}$ Pflanzenresten gilt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß noch andere Ursachen mitgewirkt haben, welche die Anhäufung von Eisenoxyd zu Nestern beförderten.

Die Mitwirkung von Diatomeen, Wasserpflanzen u. s. w. können wir zwar hier nicht annehmen (S. 350). Doch können wir fragen, ob nicht Eisenbakterien dafür in Betracht kommen, welche in dem stagnierenden Wasser der Gruben und Adern lebten, das Eisenoxydul dieses Wassers ansammelten und als Eisenoxyd ausschieden (S. 340), welches später zu amorphem FeCO_3 reduziert ist.

REINDERS erwähnt, daß er dieselben zweimal in einem braunen Absatz von Eisenoxyd auf dem Boden eines Wassergrabens gefunden hat, und zwar den ganzen Sommer durch. In diesem Graben quoll eisenhaltiges Wasser auf. Das Wasser war stagnierend.

Auf dem Boden eines stagnierenden Wassers können also die Eisenbakterien leben, wenn es Ferrokarbonat gelöst hält. Daß wir die Bakterienreste in den Nestern nicht zurückfinden, ist kein Beweis, daß sie früher nicht dagewesen sind. Von Ferrokarbonat nehmen wir doch an, daß es erst später durch Reduktion aus dem Fe_2O_3 entstanden ist, wobei die organische Substanz in den Nestern mitgewirkt hat und die zarten Hüllen der Bakterien verschwinden konnten.

SITENSKY nimmt, wie oben gesagt (S. 341), eine derartige Bildung für die Brauneisensteinabsetzungen an, welche er in den

böhmischen Mooren beobachtet hat.¹ Dafs diese Bildung mit derjenigen im E. C. Ähnlichkeit hat, ist wahrscheinlich, weil SITENSKY sie beschreibt als Nester und Adern. Nur ist das Eisenoxyd nicht wieder zu Eisenspat reduziert, vielleicht weil das Moor nicht durch spätere Formationen von der Luft abgeschlossen ist oder weil auf das Vorkommen des Ferrokarbonats keine Acht gegeben ist. In Anbetracht dieser Beobachtungen ist die Hypothese der Mitwirkung von Eisenbakterien im E. C. noch nicht zu verwerfen. Wir sehen den näheren Mitteilungen SITENSKY's und seiner Beweisführung entgegen.

Krystallinischer Eisenspat. Dafs ein kleiner Teil des FeCO_3 in den Nestern mikrokristallinisch ist (und nicht an der Luft oxydiert) und dafs dieser Eisenspat in Äderchen angehäuft vorkommt (S. 354), davon kann keine Erklärung gegeben werden. War er schon ursprünglich kristallinisch abgesetzt und also nicht aus Fe_2O_3 durch spätere Reduktion entstanden? Oder ist er aus amorphem Karbonat unter gewissen Umständen entstanden? Das erste ist viel wahrscheinlicher, jedoch, wie oben gesagt, wir wissen noch nichts Näheres darüber: weder von einer kristallinischen Absetzung desselben aus einer Kohlensäurelösung, noch von einer Umsetzung von amorphem in kristallinischen Eisenspat.

Vivianitbildung. Viele Fragen ergeben sich über die Entstehungsweise des Vivianits, der (S. 354) in den Nestern nur sehr wenig und sporadisch vorkommt, jedoch an den Enden der Nester angehäuft liegt — und weiter, mit Eisenspat gemischt, in kleinen Adern und Knollen vorkommt. Ursprünglich mufs alle Phosphorsäure, die wir jetzt in der Dargschicht des Moores und in den Nestern finden, aus dem Grundwasser herkommen, womit das Moor während der ganzen Zeit seiner Bildung bewässert gewesen ist. Dieses Grundwasser enthält eine kleine Menge Phosphorsäure, womit Pflanzen und Tiere sich ernährt haben. Doch ist es nicht wahrscheinlich, dafs Vivianit sich unmittelbar aus diesem Grund-

¹ SITENSKY, Über die Torfmoore Böhmens (Prag 1891, S. 217): „Der in den böhmischen Moorlagern ungemein verbreitete Brauneisenstein hat häufig seine Entstehung der physiologischen Wirkung der Crenothrix- und Cladothrixkolonien zu verdanken, die hier oft das Quellwasser und Grundwasser bewohnen. Er kommt meistens mit organischen und auch mineralischen, namentlich Thonbestandteilen verunreinigt vor. Am verbreitetsten ist der erdige, ockerige Brauneisenstein, hell, ockergelb, bis rotbraun gefärbt; der namentlich an den Quellen, aber auch im stagnierenden Grundwasser, Nester, Adern, als auch ganze (viele, bis einige C. d. M. mächtige) Schichten bildet, in den meisten Torflagern Böhmens.“

wasser abgesetzt hat. Denn dann liefse sich erwarten, daß das amorphe Karbonat schwächlich mit Vivianit durchdrungen wäre, was nicht der Fall ist. Nur einzelne Fleckchen und Äderchen von Vivianit kommen darin vor (S. 355). Mehr wahrscheinlich ist der Vivianit aus dem Ferrokarbonat oder dem Eisenoxyd durch Einwirkung von Phosphaten entstanden, welche Umsetzung in der Natur stattfindet (S. 343).

Dann muß das Phosphat aus den Moorpflanzen und besonders aus den Wassergruben und Wasserläufen, wo das Tierleben seine Leichen hinterlassen hat, durch das Bodenwasser gelöst und sich mit dem Eisenoxyd unter Mitwirkung von Humusstoffen oder mit dem Ferrokarbonat umgesetzt haben. Nun ist der Darg im E. C. wohl ärmer an Phosphorsäure als viele Niederungsmoore, jedoch er ist auch ärmer an den übrigen mineralischen Bestandteilen. Es ist deshalb die Frage, ob die Phosphorsäure des Vivianits nicht größtenteils von Tierleichen stammt, die im Moor gelebt und Phosphorsäure angesammelt haben.

Ist die Bildung von Vivianit aus schon abgesetztem Eisenoxyd (oder FeCO_3) annehmbar, ganz unerklärt dagegen bleibt, warum sich dieser Vivianit an den Enden der Nester angehäuft hat.

V. Eisenspat und Vivianit in den Wiesenmooren von Mecklenburg.

In den Niedermooren (Wiesenmooren) von Mecklenburg hat GAERTNER eine Bildung von Eisenspat und Vivianit beobachtet und untersucht (1897). Diese hat mit derjenigen des E. C. große Ähnlichkeit, jedoch auch einige Differenzen. Die Vergleichung beider Formationen scheint mir darum erwünscht.

GAERTNER untersuchte Material von sechs Fundstellen, namentlich von dem nördlichen Ausläufer vom Teschendorffer Moor (zwischen Teschendorff, Petschow, Lüsewitz gelegen). Dieser Ausläufer, der an Vivianit reichste Teil des Moores, ist begrenzt von einem Laubwald und von Ackerböden. Eine Limonitbildung liegt unter diesem Walde. Eine andere Untersuchung betraf ein kleines Moor bei Prützen (zwischen Tarnow und Bützow), teilweise schon abgegraben.¹

Alle diese Moore sind, nach der Bestimmung von J. FRÜH, Rasenmoore und gehören zum Typus eines Erlenbruchs; in fast

¹ Die übrigen Fundstellen waren: ein kleines Moor bei Laupin, bei Gr.-Lunow, bei Doberan und ein anderer, südlich gelegener Teil des Teschendorffer Moores, die wilde Wiese, von der Kösterbeck durchströmt.

allen sind Farne eine markante Erscheinung. Die Pflanzenreste sind homogen verrotft, was auf eine reichliche Bewässerung des Moores weist.¹ Die Moore sind nicht, wie im E. C., mit Hochmoor bedeckt. Das Liegende ist diluvialer Sand; jedoch in einem Teile der Moore liegt eine Schicht Seekreide (Wiesenkalk), entweder mitten in der Moorschicht (Teschendorff) oder auf dem Sande (Prützen). Die Mächtigkeit des Moores an beiden Orten, die Kalkschicht eingerechnet, ist höchstens 5 m, nach beiden Seiten abnehmend.

GAERTNER untersuchte zwei Profile,² die ungefähr das folgende zeigten:

Schicht	Tiefe	
1	von 0 bis 0.2 m	Humuserde; mit roten Knollen.
2	von 0.2 bis 0.4 (0.5) m	Sand und thonhaltiges Moor roten Knollen.
3	von 0.4 bis ± 0.6 m	Moor mit Vivianit und weißem (an der Luft rot werdendem) Eisenspat, überall eingesprengt.
4	von ± 0.6 bis 1.1 m	Moor, mit kleinen (± 1 ccm) zerstreuten Knollen von Eisenspat (wenig Phos- phorsäure).

Unter der vierten Schicht liegt Sand oder Seekreide. Die größten Konkretionen von Eisenspat kommen unmittelbar auf diesem Sande vor; sie waren größer als ein Kubikfuß.³ Sonst waren dieselben nur bis ungefähr 1 ccm groß. Nester, so groß wie im E. C., sind nur ausnahmsweise gefunden. GAERTNER erwähnt ein großes Nest von Raseneisenstein in der vivianithaltigen Schicht des Prützener Moors, über $\frac{3}{4}$ m breit, ± 2 m lang, 2 dm hoch.⁴ Man darf annehmen, daß, wo GAERTNER rote Knollen oder rote größere Konkretionen gefunden hat, diese im noch geschlossenen Moor FeCO_3 gewesen und durch den Zutritt der Luft oxydiert worden sind.

¹ Nie wurde eine Andeutung auf Hochmoortorf oder Lebertorf gefunden; es sind keine faserigfilzigen Radizellentorfe, wie solche von dem subterranean Wurzelsystem von Arundinetum- und Carexwiesen geliefert werden.

² Das eine im Teschendorffer Moor war durch Bohrung erhalten; das andere war eine senkrechte Wand, durch Abgraben sichtbar geworden.

³ GAERTNER, S. 41 seiner Abh.

⁴ Nach GAERTNER's Zeichnung des Profils Fig. 3.

Der Vivianit kam in der dritten Schicht angehäuft vor in weissen Flocken und Adern; so wurde eine Vivianitader von 5—10 mm Mächtigkeit gefunden.

Die Eisenspat- und Vivianitbildung in den Mecklenburger Mooren kommt mit derjenigen im E. C. darin überein, dafs sie im Wiesenmoor stattgefunden hat. Sie unterscheidet sich davon:

1. dafs auf dieses Wiesenmoor kein Hochmoor gefolgt ist, sondern dafs während der letzten Periode der Moorbildung eine Überschlickung mit viel eisenhaltigem Thon und Sand stattgefunden hat;

2. dafs die Konkretionen des Ferrokarbonats kleinere Dimensionen haben und noch mehr im Moore zerstreut sind;

3. dafs der Vivianit auf einer gewissen Tiefe in der Moorschicht in kleinen Flocken und Adern angehäuft ist;

4. dafs Gemische in allerhand Verhältnissen von FeCO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ vorkommen, und dafs der Kalkgehalt in vielen Fällen gröfser ist als beim E. C., wie oben schon mitgeteilt (S. 336).

Das Ferrokarbonat ist unzweifelhaft teilweise krystallinisch (S. 335).¹ Der Vivianit, welchen GAERTNER als erdige Varietät beschreibt, ist nach der mikroskopischen Untersuchung (S. 324) von Dr. KLOBBIE ebenso als krystallinisch zu betrachten. Die oben gegebene Betrachtung (S. 355 E) über die Bildungsweise der Nester im

¹ So ergibt sich, nach meiner Berechnung, aus GAERTNER'S Analyse von Vivianit von Teschendorff (S. 26 seiner Abh.), dafs dieses nach $\frac{1}{2}$ Jahr, indem es dabei einen Monat an der Luft ausgesetzt gewesen war, noch Ferrokarbonat enthielt:

Tabelle XIV.

	%	Äquivalente
FeO . . .	19.55	27.15
Fe ₂ O ₃ . . .	18.11	22.64 als FeO oder 11.32 als Fe ₂ O ₃
CaO . . .	2.40	4.3
MgO . . .	0.09	0.2
		Summa 54.3 Äquiv.
P ₂ O ₅ . . .	12.02	25.5 (= 3 × 8.5)
CO ₂ . . .	7.30	16.6
		Summa 42.1 Äquiv.
Org. Subst. .	12.39	
Thon . . .	2.09	
Wasser und Verlust . .	26.05	144 ⁷
	100.0	

(Die Fortsetzung dieser Note befindet auf S. 363.)

E. C. gilt nach meiner Ansicht auch grōfstenteils für die Eisenkonkretionen in den Mecklenburger Mooren und wird dadurch bestätigt; nur sind die Verhältnisse in den letzteren komplizierter gewesen als im E. C.

In der ganzen Formation lassen sich mit GAERTNER drei Perioden unterscheiden. Die unterste Schicht (IV) gehört zur ersten Periode. Ein Moor entstand damals auf einem eisenreichen Sandboden, wie im E. C. Die Knollen an zahllosen Stellen und einzelne grōßere Konkretionen erklärt auch GAERTNER durch die Absetzungen aus Wasserläufen und eine spätere Reduktion zu FeCO_3 . Da das Wasser kalkreicher war als im E. C., ist die Menge CaCO_3 in den Knollen grōßer.

Die zweite Periode umfaßt nach GAERTNER die Bildung einer zweiten Moorschicht (Schicht III) auf der ersten — oder einer Fortsetzung derselben —, als die Betten der alten Wasserläufe mit Moor angefüllt waren. Das Moor entstand aus einer reichen Erlen- und Tannenvegetation. In dieser waren neue Wasserläufe entstanden, die aus anderen Mooren viel Eisen und auch Phosphorsäure zuführten und absetzten. In einer dritten und letzten Periode der Moorbildung fand nach GAERTNER eine Überschlickung statt mit eisenreichem Thon und Sand, von eisenreichem und phosphorsäure-

Daraus erfolgt die Zusammensetzung:

	Mol.		%
	4.3	$\times 100$	$\text{CaOCO}_2 = 4.3$
	0.2	$\times 88$	$\text{MgOCO}_2 = 0.17$
	12.1	$\times 116$	$\text{FeOCO}_2 = 14.0^4$
$\frac{27.15 - 12^1}{3} =$	$\frac{15.0^5}{3}$	$\times 358$	$(\text{FeO})^3\text{P}_2\text{O}_5 = 17.9^6$ Vivianit
$\frac{25.5 - 15.0^5}{3} =$	$\frac{10.45}{3}$	$\times 382$	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)^3(\text{P}_2\text{O}_5)^2 = 13.3$ Beraunit
$11.32 - \frac{3}{2}\left(\frac{10.45}{3}\right) =$	6.09	$\times 160$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9.75$
Organische Substanz			= 12.39
Thon			= 2.09
Wasser und Verlust .			= 26.05
			100.00

Weil also nach dieser Berechnung noch 14 % FeO als Karbonat anwesend war, so hat diese Menge sich nicht an der Luft oxydiert und muß krystallinisch gewesen sein.

haltigem Wasser zugeführt. Dadurch enthält, aufser den vielen Knollen:

	Sand und Thon:	Eisenoxyd:
die Schicht III	13 ⁵⁰ / ₁₀₀	11 ⁰ / ₁₀₀
„ „ II	32 „	25 „

indem dagegen die Schicht IV nur 4⁰/₁₀₀ enthält (siehe die Analyse Tabelle XIII auf S. 351) und mit der Dargschicht im E. C. übereinstimmt.

In der zweiten Periode der Moorbildung hat sich eine viel grössere Zahl Knollen von amorphem Eisenspat, jedoch von viel kleineren Abmessungen als im E. C., abgesetzt.¹ Kann man vielleicht annehmen, daß die Wasserläufe noch viel mehr verzweigt und dazu enger waren als im E. C.?

In dieser Periode muß auch das Pflanzen- und Tierleben viel Phosphorsäure angehäuft haben (GAERTNER).

In der dritten Periode haben wahrscheinlich viele chemische Umsetzungen und Versetzungen stattgefunden, die im E. C. fehlen, weil da keine Überschlickung von Thon, Sand und Eisenoxyd, sondern eine Waldbildung stattgefunden hat und die eisenführenden Wasserläufe einen anderen Weg genommen haben.

Diese Umsetzungen und Versetzungen betreffen namentlich die eigentümliche Anhäufung von Vivianit und Eisenspat in Schicht III. GAERTNER stellt sich vor, daß das viele Eisenoxyd der Schicht I und II, bei der Humifikation reduziert und in Lösung gekommen, sich in der Schicht III abgesetzt und dabei auf die in dieser Schicht angehäuften Phosphate von Pflanzen- und Tierleichen eingewirkt hat, so daß die Schicht mit Vivianit und Eisenspat imprägniert worden ist.² An anderen Orten, wie im Moor von Terra, sind Eisenspatknollen teilweise in Vivianit umgesetzt.

Die bedeutende Menge Kalk im Bodenwasser ist Ursache, daß die Absetzungen in den Mooren nicht so einfach sind als im E. C.

¹ In den höheren Schichten I und II fand G. dieselben schon oxydiert durch Luftzutritt; in den Schichten III und IV noch größtenteils als Ferrosalz.

² Die Fundstelle zu Doberan scheint ein Beispiel einer derartigen Wirkung zu sein. Die $\pm \frac{1}{2}$ m dicke Moorschicht liegt zwischen zwei Sandschichten; teilweise zwischen einer Lehmschicht und einer Sandschicht. Die zwei obersten Decimeter der Moorschicht sind vivianithaltig, und haben diesen Gehalt wahrscheinlich aus der später aufgeschwemmten Lehmschicht bekommen, welche reich ist an Eisen und an Phosphorsäure. Eine solche Bildung kommt oft in Bruchwiesen vor, im Gebiete von Bächen, die Lehm und Sand nebst Eisen mitführen.

Dafs abwechselnd Gemische vorkommen von: 1. Ferrokarbonat und Calciumkarbonat mit Vivianit, 2. Calciumkarbonat mit Vivianit, 3. Calciumphosphat mit Vivianit (siehe Tabelle X, S. 336), beweist, dafs diese Bestandteile in sehr verschiedenen Mengeverhältnissen zusammengekommen und abgesetzt sind. Nach GAERTNER hat viel Kalk die Bildung von FeCO_3 verhindert und wird darum in den Konkretionen von Eisenphosphat, Calciumphosphat und Calciumkarbonat das Eisen als Eisenoxyd (nicht als FeCO_3) angetroffen.¹ Mit der Abnahme der Kalksalze in den Konkretionen nimmt der Gehalt an Ferrosalz zu.

Wie ich für das E. C. die Wahrscheinlichkeit hervorhob, dafs das Eisenoxyd erst später zu Ferrokarbonat geworden ist, so nimmt auch GAERTNER an, dafs das FeCO_3 in Schicht III erst gebildet ist, nachdem die Vertorfung der Pflanzensubstanz (und deshalb auch die Bildung von Humussäuren) darin aufgehört hatte und die Schicht II und I die Schicht III überdeckten.²

Wie ich oben angeführt habe (S. 339—343), ist es noch nicht möglich, von der Aufeinanderfolge der chemischen Reaktionen bei allen diesen Bildungen Rechenschaft zu gehen.³

Dafür ist es noch mehr als beim E. C. notwendig, dafs die Beobachtungen während der Bildung derartiger Moore selbst gemacht werden. Dazu ist noch niemand gekommen.

Das allgemeine Ergebnis ist, dafs die Konkretionen von Eisenpat, Vivianit, Calciumkarbonat, Calciumphosphat in den Mecklenburger Rasenmooren (Teschendorff u. s. w.) zu dem Fall gehören, wobei 1. die Wasserläufe in einem sich bildenden Moore Eisen, Kalk und Phosphorsäure zugeführt haben, wodurch Karbonat und Phosphat von Fe und Ca sich abgesetzt haben; 2. nachher eine Überschlickung und neue Moorbildung stattgefunden hat, wodurch neue Absetzungen und später Umsetzungen und Versetzungen der Eisen- und Kalksalze von oben nach unten entstanden sind.

¹ GAERTNER, Seite 51.

² G. schreibt dieser Decke die Rolle zu, um die Humussäuren, die nach seiner Ansicht die Bildung von FeCO_3 verhindern, bei dem Weiterwachsen des Moores zurückzuhalten.

³ G. stellt einige Hypothesen darüber auf, wie das Eisenoxyd, der Kalk, die Phosphorsäure bei der Humifikation, durch Humusstoffe, Ammoniak, Kohlensäure in Lösung gebracht werden, und aufeinander eingewirkt haben; wodurch verschiedene Bildungen in den auf folgenden Perioden abgesetzt sind. Diese Betrachtungen kommen mir zu unsicher vor, um darauf näher einzugehen.

VI. Die Eisenanhäufungen unter Mooren oder moorigen Wiesen im Niederländischen Diluvium.

In den zwischen höheren Sandrücken oder Sandplateaux des Diluviums liegenden Niederungen, die eine feuchte Lage besitzen — den sogenannten „Broeklanden“ (Bruchländer) — kommen vielfach Bildungen vor von Raseneisenstein (Wiesenerz), in den Niederlanden „Yzeroer“ (Eisenocker) genannt. Die Schicht liegt $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ m, bisweilen noch tiefer (bis 1 m), unter dem moorigen Rasen wie eine Bank.

Noch allgemeiner kommt im nicht urbar gemachten Sanddiluvium (dem Heideboden) unter der mit Heidepflanzen, Gesträuchen oder Wälder bedeckten Oberfläche eine Schicht vor, die das Wasser nicht durchläßt, und ebenso den Namen von „Oerbank“ trägt. Jedoch, sie enthält nur eine geringe Menge Eisen und ist von dem Yzer-Oerbank streng zu unterscheiden. Sie muß mit dem Namen Sand-Oerbank bezeichnet werden. Dieses „Oer“ kommt überein mit dem sogenannten Ortstein.

Sandoer (Ortstein). Ihre Zusammensetzung ist von REINDERS¹ zuerst richtig erkannt. Es liegt auf einer Tiefe von 0.3—0.8 unter der Oberfläche und hat eine Dicke von 1—2 dcm. Es besteht aus Sandkörnern, die durch eine geringe Menge eines kolloidalen Humus — Kieselsäure — Aluminiumoxyd — Eisenoxyd — Komplex² und einige

¹ „De Samenstelling en het ontstaan der zoogenaamde Oerbanken in de Nederlandsche heidegronden“. (*Verh. der Koninkl. Akad. van Wetensch.* Amsterdam 1889. S. 1—46.) Siehe auch TUXEN und MÜLLER: Über die natürlichen Humusformen und deren Einwirkung auf Vegetation und Boden. Berlin 1889.

² In der „Sandoerbank“ von acht verschiedenen Orten im Niederländischen Diluvium fand REINDERS:

Auszug mit Salzsäure von 1.1 S. G.	2—3	% Humus
	0.9—2.5	% Al_2O_3
	0.1—1.6	% Fe_2O_3
	0.485	% lösliche SiO_2 (nur in einer Probe bestimmt)
	0.01—0.04	% CaO (in 2 Proben bestimmt)
	0.01—0.05	% MgO „
	0.02—0.03	% K_2O „
	0.006—0.02	% Na_2O „
	0.03—0.05	% SO_3 „
	0.015—0.03	% P_2O_5 „
	1.3—5	% H_2O (bei 100° ausg.)
	0.3—2	% H_2O (bei Glühh. ausg.)
	89—94	% Sand mit etwas Thonteilchen.

Siehe auch die ausführliche Analyse des Auszugs mit Wasser und mit Ammoniak verschiedener Konzentration, und die Analyse der oberen Schichten.

Thonteilchen zusammengekittet, und dadurch undurchlässig geworden sind. Das Komplex hat durch freie Schwefelsäure einen sauren Charakter. Diese freie Schwefelsäure ist der Anwesenheit von sauren Humusstoffen zuzuschreiben. In diesem kolloidalen Komplex (eine Absorptionsverbindung) sind kleine Mengen CaO , MgO , K_2O , Na_2O und P_2O_5 absorbiert. Die Alaunerde überwiegt das Eisenoxyd. Durch verdünnte Ammoniak wird schon ein Teil dieses kolloidalen Komplexes gelöst, wobei die ammoniakale Humuslösung auch Fe_2O_3 und Al_2O_3 in Lösung bringt.

Dieser Ortstein entsteht durch eine Wirkung von oben nach unten. Die Bestandteile, welche der Kitt desselben bilden, werden in den höheren Schichten durch die Humifikation (und dabei stattfindenden Reduktion insofern das Eisenoxyd anbetrifft) in Lösung gebracht und mit den feinsten Teilchen aus der Krume nach unten versetzt. Dadurch werden die höheren Schichten ärmer, die Bankschicht reicher an in Salzsäure löslichen Bestandteilen.

Die nähere Erklärung dieses Prozesses, warum auf einer gewissen Tiefe das Silikathumuskomplex sich unlöslich auf den Sandkörnern absetzt und diese zusammenkittet, kann noch nicht gegeben werden.

In dieser Wirkung von oben nach unten liegt der kennzeichnende Unterschied zwischen dem Ortstein (Sandoer) und dem Raseneisenstein (Yzeroer) unter Mooren oder moorigen Wiesen.

Raseneisenstein besteht aus Sand, wozwischen sich sehr viel Eisenoxyd abgesetzt hat, welches von unten zugeführt ist. An einzelnen Orten ist dabei krystallinisches Ferrokarbonat gefunden.

A. Raseneisenstein mit krystallinischem Eisenspat.

Wie S. 319 mitgeteilt, hat REINDERS diese Bildung entdeckt im Ederveen (bei Ede, Provinz Gelderland) und zu Haaksbergen (zwischen Enschedé und Groenloo, Provinz Overijssel). Die erste hat er näher untersucht und analysiert und mich durch Zusendung frisch ausgegrabenen Materials in den Stand gesetzt, die Untersuchung fortzuführen.

Das Ederveen liegt in einer Niederung des Diluviums. An der Ostseite liegt ein höherer Boden, der in westlicher Richtung bis zum Ederveen ungefähr 10 m herabfällt.¹

¹ Von der Chaussee bei Lunteren bis zum Bahnhof von Veenendaal fällt der Boden 10⁵ m. Zwischen dem erstgenannten Punkte und dem Ederveen ist der Fall 18⁵—9.07=9⁴ m.

Wie der Name andeutet, ist das Ederveen¹ ein Wiesenmoor oder ein mooriges Wiesenland. Die Wiesen werden im Winter nicht überschwemmt, sondern werden „drassig“ (feucht) durch das aus der Tiefe aufquellende Grundwasser.

a) Bau des Raseneisensteins. Unter dem moorigen Rasen, von 2—3 dm Dicke, liegen hier und da, nur an einzelnen Stellen, die Konkretionen: entweder Blöcke (A) von größerer Ausdehnung, oder „Kuchen“ (B), die an einander schliessen. Von den Blöcken mußten mit der Hacke Stücke abgeschlagen werden; die „Kuchen“ ließen sich beim Kappen an den Berührungsflächen leichter trennen (Fig. 9).

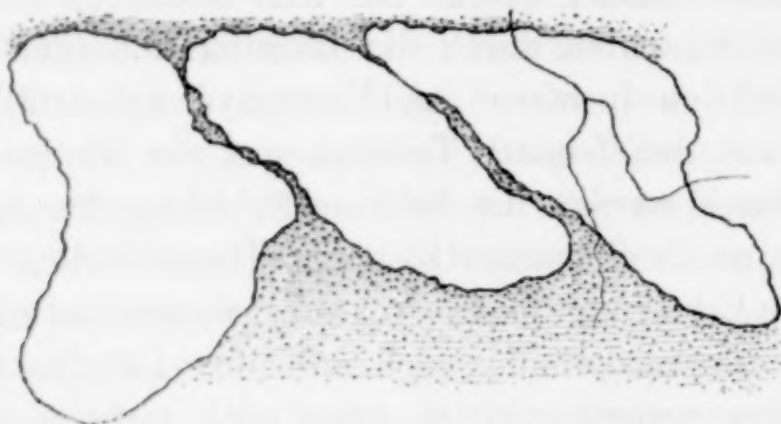


Fig. 9.



Fig. 10.

¹ Veen = Moor.

Das Profil von A ist in der Fig. 10 abgebildet. Es ist nur schematisch, denn in der Wirklichkeit sind die Grenzlinien der angegebenen Schichten (III, IV und V) noch unregelmäßiger und variierter, als in der Figur.

	dem	
a	2 ¹ / ₂ —3	Rasen (mit Moor).
b		Eine sehr dünne Schicht Sand.
I	0.1	Eine dünne Schicht eisenoxydhaltiger Sand mit vielen organischen „Resten“ schwach zusammenhängend.
II	0.2	Eine dünne Schicht eisenoxydhaltiger Sand von größerem Zusammenhang.
III	1.5	Steinharte Schichten von verschiedenem Zusammenhang, Härte und Farbe, die mit einander unregelmäßig abwechseln, und auf allerhand Weise durch einander liegen.
IV		
V		
VI		Eine Schicht, lavendelfarbig, nicht mehr steinhart, mit viel organischer Substanz; sie geht über in:
VII		Quellsand, weiß. In diesem Sande kommen graue Stellen vor, die Eisenspath enthalten.

Durch die Schichten laufen rotfarbige Adern (*c* in der Fig.), d. h. flache, sich horizontal ausbreitende Rinnen, gefüllt mit Eisenoxyd, welches eine Pseudomorphose von Pflanzenresten (Wurzeln) ist. Diese sind nur wenig zusammengepreßt.

Die Lage der „Kuchen“ ist schematisch in Fig. 9 abgebildet. Sie enthalten dieselben Schichten; nur liegen die mürberen Partien nicht allein oben und unten, sondern auch seitwärts im Umkreis von jedem Kuchen. Auch hier sind Pflanzenwurzeln, in Eisenoxyd metamorphosiert, beobachtet.

In dem steinharten Teile des Blockes oder Kuchens (III, IV, V) sind zu unterscheiden: Die härtesten Partien (IV auf dem Profil) von grauer Farbe (mit grünem Schein); beim Ritzen ist der Strich weiß.

Sie enthalten nach der Analyse I, Tab. II (S. 319) in Prozenten:

± 50	Feinen Sand; abgerundete Körner.
< 1	Organ. Substanz.
± 45	Krystallinische Karbonate von Fe, Ca, Mn, Mg, größtenteils Ferrokarbonat (38 %).
± 2 ⁵	Eisenoxyd.
2—3	Eisenphosphat.

Die sanfteren und dunkelsten Partien kommen in den Schichten III und V vor. Sie zeigen beim Ritzen einen braunroten Strich und enthalten nach Analyse IV Tab. II (S. 319) in Prozenten:

- ± 20 Feinen Sand (noch etwas feiner wie der vorige, glashell, abgerundet).
- ± 1 Organische Substanz.
- ± 50 Eisenoxyd (das damit verbundene Wasser mitgerechnet).
- ± 13⁵ Krystallinische Karbonate, wobei ± 6 FeCO_3 .
- ± 7⁵ Eisenphosphat.
- ± 6 Lösliche Kieselsäure, die vom Eisenoxyd absorptiv gebunden sein muß.

Die übrigen Partien des Blockes, die, was Härte und Farbe anbetrifft, zwischen der Substanz von Analyse I und von Analyse IV die Mitte halten, bilden auch in ihrer Zusammensetzung Übergänge dazwischen; der Gehalt an Sand und Ferrokarbonat ist kleiner, der Gehalt an Eisenoxyd ist gröfser, je nachdem sie härter und von lichterer Farbe sind. Umgekehrt enthalten sie mehr Eisenoxyd und weniger Ferrokarbonat und Sand, je nachdem sie sanfter und dunkler sind. Das ergibt sich auch aus den Analysen II und III (REINDERS). Die letzte bezieht sich auf einen Kuchen, wie in Fig. 9 abgebildet ist, und zwar auf ein Gemisch von den härtesten und weniger harten Teilen aus den Schichten IV und III in diesem Kuchen. In Schicht V sind die dunkler gefärbten Partien vorherrschend, doch schliessen sie scharf begrenzte, graue, härtere Teile (wie die von Schicht IV) ein, wodurch das Ganze ein marmorartiges Ansehen bekommt.

Die roten Adern sind augenscheinlich die Überbleibsel der Stellen, wo sich Pflanzenwurzeln befunden haben. Sie sind in Eisenrost metamorphosiert und zeigen noch die Faserform. Darum haben sie eine etwas horizontale und verzweigte Richtung und sind die Räume, worin die Wurzeln gelegen haben, nicht ganz mit Eisenoxyd ausgefüllt. Beim Kappen zerbricht ein Block oft eben an diesen Stellen. Wie die schematische Figur zeigt, liegen die meisten roten Adern unten in V.

Obgleich Vivianit überall stellenweise vorkommt, so liegt er doch meistens über und unter den roten Adern. Größere Aggregate von sichtbaren Krystallnadeln sind dabei an einzelnen Stellen gefunden (S. 324c).

In III, IV und V kommen kleine Höhlen vor, jedoch nicht in allen Teilen in derselben Menge; viele in den härtesten Partien von Schicht V. Oft sind sie leer, bisweilen mit losem, gelbem Sand gefüllt. Die leeren Höhlen haben entweder eine mehr runde, oder eine mehr flach ausgedehnte Form. Unter denselben sind diejenigen

merkwürdig, bei denen das folgende beobachtet ist (wie in Fig. 11 abgebildet): Die Höhle oder der Schacht ist bekleidet mit einer halb-



Fig. 11.

durchsichtigen, grüngelben, fast sandfreien Substanz, die aus krystallinischem FeCO_3 und etwas $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ besteht, und an einzelnen Stellen zu kleinen cylindrischen Ästchen (*b* in Fig. 11) oder Wärrchen (*b'*) ausgewachsen ist (Fig. 2 und 3). Sie sind aus einer Mischung von krystallinischem Ferrokarbonat und Phosphat auf eine eigentümliche Weise aufgebaut, wie oben (S. 326) beschrieben. Auf der Wand der Höhle, wie auch auf den Ästchen (Fig. 2) oder Wärrchen ist an einzelnen Stellen ein nadelförmiges Krystall von Vivianit, oder eine federförmige Ansammlung desselben eingepflanzt (Fig. 1 und *a* in Fig. 11). In dem Schacht kommen auch Spalten vor, mit einer krystallinischen schmutziggelben Masse und einzelnen Krystallnadeln gefüllt.

Nicht alle Höhlen besitzen diese Krystalle; am meisten die flach ausgedehnten. Schliesslich ist noch die lehrreiche Beobachtung gemacht, sowohl in Ederveen wie in Haaksbergen, daß im Quellsand unter dem Raseneisenstein Stellen zu finden sind, wo die Bildung von krystallinischen Ferrokarbonat angefangen hat. Diese graue Stellen im wenig gefärbten Sande (Schicht VII im Profil) haben schon einigen Zusammenhang erhalten durch das darin abgesetzte krystallinische FeCO_3 . Eine solche Knolle enthält einzelne Prozente davon, und dabei eine nicht unbedeutende Menge Phosphat; dagegen wenig Fe_2O_3 und sehr wenig Kalk.

REINDERS hatte gleiches schon zu Haaksbergen beobachtet, auf 1 m Tiefe, als eine intensiv weisse Masse im bläulichen Sande. Er fand darin:

5.1	%	FeCO_3 ,
0.35	„	CaCO_3 ,
0.05	„	MnCO_3 .

Die Knolle ist umgeben von einer an der Luft gelbwerdenden Zone. Also enthält der die Knolle umschließende Sand etwas Eisenoxydul.

Es läßt sich also denken, daß, wenn an verschiedenen Stellen in der Sandschicht solche Bildungen entstehen und sich nach allen oder verschiedenen Seiten ausbreiten, nach längerer Zeit eine „Bank“ von der oben beschriebenen Struktur daraus entstehen kann.

b) Bildung des Raseneisensteins. Daß die Bildung nicht von oben herab, wie es der Fall ist bei der Ortsteinbildung in höheren Haideböden (S. 367 Al. 1), oder bei der Versetzung von Eisen aus höheren nach tieferen Schichten (S. 315 Zeile 9 v. u.), sondern von aufquellendem Grundwasser herrührt, ist, wie REINDERS schon dargelegt hat, unzweifelhaft.¹ An den Stellen, wo die Blöcke oder Kuchen zu Ederveen liegen, befindet sich darunter Quellsand, worin das Grundwasser aufquillt,² das von den umliegenden höheren Sandböden abfließt. Nur wo dieser Quellsand vorhanden ist, liegt der Raseneisenstein.

Im Laufe des Jahres steigt und fällt das Quellwasser periodisch und können beim Stagnieren und Verdampfen desselben Bestandteile daraus sich absetzen. Die genaue Analyse (Tab. XI, S. 337) des Wassers ergab, daß, neben Calciumkarbonat, Ferrokarbonat und Mangankarbonat die vornehmsten Bestandteile des Wassers waren und daß die Phosphorsäure nicht fehlte. Aus diesem Wasser stammen gewiß das Eisen, Kalk, Mangan und die Phosphorsäure des Raseneisensteins. Es bestätigt sich hier wieder, was schon oben (S. 357, Bem. 2) bemerkt ist, daß die Absetzung von FeCO_3 viel stärker stattfindet, als die von CaCO_3 ; denn der Absatz enthält wenig, das Bodenwasser viel CaCO_3 im Vergleich zum FeCO_3 . Das gilt auch einigermaßen für das Mangankarbonat.³

Im Quellsande, unter dem Wasserspiegel, fängt die Absetzung des krystallinen Eisenspatz u. s. w. mit etwas Vivianit zwischen den Sandkörnern an, wie die Beobachtung der Schicht VII gelehrt hat. In VI hat die Menge Eisenspat zugenommen, und diese Absetzung ist am größten in der Schicht IV. Dabei hat sich mehr oder weniger amorphes FeCO_3 abgesetzt in denjenigen Partien, wo

¹ Seite 15—35 seiner Abhandlung.

² Mehrmals von REINDERS in den Bohrlöchern beobachtet.

³ In dem Phosphat eines fossilen Knochens fand ich mehr Mn als Fe aus dem Bodenwasser absorbiert. Doch war das Eisen als Pyrit im Gewebe und namentlich in den Höhlen des Knochens festgelegt. *Z. anorg. Chem.* (1897) 15, 105.

mehr Pflanzenüberreste — also weniger Sand — sich befanden wie in VI und auch in III. In den Räumen, die durch die verwesten Wurzeln entstanden sind, hat sich nur amorphes FeCO_3 gebildet, so daß die Wurzeln nach der Oxydation an der Luft in Eisenrost verwandelt sind. In den obersten Schichten II und I hört die Bildung auf, so daß II nicht mehr steinhart ist und in I der Sand nur lose mit dem Eisenoxyd zusammenhängt. Wo die Luft in den oberen Schichten des Raseneisensteins durch das periodische Stagnieren und Fallen des Wassers Zutritt, wird das amorphe FeCO_3 zu amorphem Fe_2O_3 oxydiert. Die von uns untersuchten Kuchen oder Blöcke waren bei einem niedrigen Wasserstande ausgegraben und an der Luft trocken geworden; sie enthielten neben krystallinischem FeCO_3 nur Eisenoxyd. Wahrscheinlich ist dieses letztere ursprünglich größtenteils oder ganz amorphes FeCO_3 gewesen.

Die Absetzung von krystallinischem Eisenspat scheint also hauptsächlich, wenn nicht ganz, zwischen den Sandkörnern stattgefunden zu haben.

Vergleichen wir das oben Angeführte mit den Absetzungen in einem Moor (wie in dem E. C. und in Mecklenburg), so drängt sich der Gedanke auf, daß die Sandkörner die Absetzung von krystallinischem Eisenspat, die Pflanzenreste die Absetzung von amorphem wenn nicht bedingen, so doch befördern. Doch bleibt dann unerklärt, warum 1. in der Mehrzahl der Fälle, wo Raseneisenstein im Sand unter einer Moorschicht gebildet wird, kein Eisenspat, sondern Eisenoxyd (der gewöhnliche Eisenoocker, siehe den folgenden Abschnitt) sich absetzt — warum 2. im amorphen Ferrokarbonat des E. C. u. s. w. ein kleiner oder größerer Teil krystallinisch ist.

Außerdem sind unsere Kenntnisse noch ganz ungenügend, um die Wirkung zu begreifen, welche die Pflanzenwurzeln und Stengel, die sich zwischen dem Raseneisenstein befinden oder befunden haben, auf die Absetzung von amorphem Eisenoxyd oder Eisenkarbonat geübt haben.

Das Entstehen der leeren Räume und kleinen Höhlen können wir noch nicht genügend erklären, denn wir wissen nicht, inwiefern sie dem Verwesen der Pflanzentheile, und inwiefern sie den Zusammenziehungen im Stein zuzuschreiben sind.

Der Vivianit begleitet die Eisenabsetzungen, jedoch ist es klar, daß er in den leeren Räumen und Höhlen angehäuft ist.

Ganz annehmlich ist es, daß alle Phosphorsäure aus dem Quellwasser her stammt. Jedoch, wie der Vivianit entstanden, ist

wieder nicht gewiss. Auch hier, wie im E. C. ist eine Metamorphose des schon abgesetzten Ferrokarbonats (namentlich des krystallinischen) durch ein gelöstes Phosphat in Vivianit am wahrscheinlichsten. Doch ist es fraglich, ob das Phosphat vorher immer ein Bestandteil einer organischen Substanz gewesen ist. Denn obgleich die Vivianitanhäufungen meistens über und unter den mit Pflanzenresten gefüllten Rinnen (den roten Adern im Gestein, S. 369) liegen, so scheint es doch, daß diese Reste bei weitem nicht genügend sind, um die Phosphorsäure für die Vivianitanhäufungen, die sichtbaren Krystalle, die Bekleidung der Höhlen, die Würzchen und Ästchen, zu liefern. Darum muß vielleicht eine Einwirkung der Phosphate des Quellwassers auf den Eisenspat angenommen worden. Die nähere Erklärung dieser Bildungen kann noch nicht gegeben werden.

B. Die Raseneisensteinbildungen unter Mooren ohne krystallinischen Eisenspat.

Daß die Bildung von Raseneisenstein mit krystallinischem Eisenspat nicht die meist vorkommende ist, folgt schon daraus, daß sie früher nicht bemerkt und zuerst von REINDERS im niederländischen Diluvium, zu Ederveen und bei Haaksbergen, später von uns (in geringer Menge) im E. C. beobachtet ist. Was früher beschrieben oder analysiert ist, betrifft das gewöhnliche sogenannte „Yzeroer“ (Eisenocker), welches aus Sand oder thonhaltigem Sand mit viel Eisenoxyd besteht und an sehr vielen Orten vorkommt. Daß es eine Bildung unter Bruchländern ist, hat REINDERS an verschiedenen Orten konstatiert;¹ eine Bildung also von Raseneisenstein unter niedrig und feucht gelegenen Wiesen (die an höhere Böden grenzen), an Stellen, wo das Wasser bei hohen Wasserständen aufquellt. Die von mir untersuchte Probe (S. 322) stammte aus einem derartigen Wiesenland.² Das Profil des Bodens war:³

¹ Bei Apeldoorn in der „Stroe weide“, bei Herinckhave (Gemeinde Tubbergen), bei „Roode Haan“ (Gemeinde Gorssel zwischen Deventer und Zutphen).

² Das Wiesenland ist gelegen nördlich und in der Nähe vom Dorfe Tubbergen (Provinz Overijssel), beim Hofe Eschede, zwischen den Chausseen, welche westlich nach Langeveen, östlich nach Mander führen. Sowohl nördlich als südlich und westlich liegen höhere Haideböden oder Waldböden. Das Wiesenland liegt also in einer Niederung. Früher wurden diese Wiesen im Winter vom hochaufquellenden Bodenwasser überdeckt, jetzt nicht mehr.

³ Herr REINDERS hat auf meine Bitte die Ausgrabung beaufsichtigt und die Proben gesammelt.

0.25	Rasen
0.25—0.45	„Yzer Oerbank“ (Raseneisenstein).
0.45—0.80	Sand, weiß mit Stellen von brauner Farbe.
0.80—1.00	Sand von bläulicher Farbe.
1.00— ?	Quellsand.

Der Wasserstand war in der Zeit der Ausgrabung ausnahmsweise sehr niedrig, ungefähr 1 m unter der Oberfläche.

Die „Oerbank“ besteht aus an einander schließenden Knollen, mit mehr oder weniger Sand dazwischen. Pflanzenwurzeln kommen hier und da zwischen denselben vor. An anderen Stellen liegt die „Oerbank“ etwas tiefer (0.50—0.60 m).

Nach der Analyse (Tab. III, S. 322) enthält dieser „Oer“ in abgerundeten Zahlen:

Tabelle XV.

Lufttrocken in %	
Sand	24 ⁷
Organ. Substanz .	1
Fe ₂ O ₃	51
Al ₂ O ₃	1
CaO	0 ⁵
MgO, MnO, Alkalien	0 ⁴
P ₂ O ₅	2 ⁷
(Lösliche) SiO ₂ . .	3
Wasser	15 ⁷
100	

im amorphen
Komplex

Es bildet also ein Konglomerat von $\frac{1}{3}$ Sand und $\frac{2}{3}$ Eisenoxyd (wasserfrei berechnet). Krystallinischer Eisenspat und Vivianit kommen darin nicht vor. Die Menge Phosphorsäure ist jedoch nicht unbedeutend. Es fällt auf, daß der Gehalt an Kalk so gering ist (0.45 %), wie auch an Mangan (0.2 %). Auch der Gehalt an Kieselsäure, im Eisenoxyd absorbiert, ist nicht groß (3 %).

Eine ähnliche Zusammensetzung hat REINDERS früher für einen Raseneisenstein aus der Stroewiese (ein Bruchland in der Gemeinde Apeldoorn) erhalten (Analyse II, Tab. III), nur ist der Gehalt an Phosphorsäure viel geringer und der Sand thonhaltig. Aus diesen und den älteren Analysen (S. 321) ergibt sich, daß der Gehalt an Eisenoxyd bei diesem Raseneisenstein zwischen 30 und 80 % schwankt, und daß die Menge Phosphat oft gering ist, wie auch bei den alkalischen Erden. Daß das Grundwasser, welches unter der „Oerbank“ aufquillt, eisenhaltig ist, hat sich auch hier bewährt. Es enthielt bei Herinckhave (Gemeinde Tubbergen) im Liter 74 mg FeCO₃ und

90 mg CaCO_3 und etwas Phosphorsäure. In allen Stellen, die untersucht sind, ist eine Sandschicht gefunden, worin das Wasser aufquillt. Aus dem Ferrokarbonat dieses Wassers muß also beim periodischen Steigen, Stagnieren und Fallen desselben die „Oerbank“ gebildet sein. Der schlagendste Beweis für diese Bildungsweise ist die Tatsache, daß, wenn dieses „Yzeroer“ ausgegraben wird,¹ es sich von neuem bildet. Die Ursache der Bildung ist geblieben. REINDERS erwähnt eine Wiese bei Gorsel und eine bei Herinckhave, wo vor etwa 30 Jahren die Ausgrabung stattgefunden hat und jetzt eine Neubildung zu beobachten ist. Jedoch genaue Beobachtungen über den Gang des Prozesses und dessen Geschwindigkeit fehlen leider noch gänzlich.

Es steht also fest, daß dieser Raseneisenstein entstanden ist durch Absetzung (unter Oxydation) von Ferrobikarbonat aus dem Quellwasser, welches von höheren Böden her stammt. Diese Absetzung findet statt unter dem Rasen von niedrig und morastig gelegenen Ländern an den Stellen, wo Quellsand und also Wasserquellen anwesend sind.

Merkwürdig ist es, daß dabei kein Eisenspat und Calciumkarbonat abgesetzt und kein Vivianit gebildet wird. Die Ursachen, warum diese hier — was der häufiger vorkommende Fall zu sein scheint — fehlen, jedoch an anderen Orten, wie zu Ederveen und Haaksbergen, im Raseneisenstein vorkommen, kennen wir noch nicht.² Neue Untersuchungen an vielen Orten sind dazu notwendig.

Zusammenfassung.

Obgleich das Vorkommen, die Zusammensetzung und das Entstehen der Eisenanhäufungen in alluvialen Bodenschichten schon im allgemeinen bekannt sind, so waren doch die verschiedenen Fälle, an bestimmten Orten und unter bestimmten Umständen, noch nicht genügend von einander unterschieden und in den Einzelheiten untersucht, so daß die Erklärung noch sehr viel zu wünschen überliefs.

Im Obigen sind Untersuchungen der Eisenanhäufungen in und unter Mooren oder moorigen Rasen, an drei Orten im niederländischen Diluvium, mitgeteilt und mit einer ähnlichen Bildung in den Niedermooren von Mecklenburg (nach GAERTNER) verglichen.

¹ Zum Verkauf an die Eisenhütten.

² Eine der Ursachen kann sein, daß die obenliegende Rasenmoorschicht im zweiten Fall dichter ist, und den Luftzutritt mehr abschließt.

Dabei ist auf die Umgebung, die Lage, den Bau und auf die Zusammensetzung des Moores, der Eisenanhäufung und des Bodenwassers Rücksicht genommen. In den Niedermooren sind Nester gefunden, mit amorphem Ferrokarbonat gefüllt, wobei etwas krystallinischer Eisenspat und Vivianit vorkommt. Nach den gesamten Beobachtungen ist ihre Bildung am wahrscheinlichsten zu erklären durch die Annahme, daß ein eisenhaltiges Bodenwasser in Gruben und Wasserläufen während der Bildung des Moores stagniert und Eisenoxyd abgesetzt hat, welches nachher zu Ferrokarbonat reduziert ist.

Die Anhäufung unter einem Moore oder moorigen Rasen — ein Raseneisenstein, wohl zu unterscheiden vom Ortstein — besteht aus einer Absetzung von Eisenoxyd im diluvialen Sand unter dem Moore in niedrig gelegenen Bruchländern, an Stellen, wo Quellen von eisenhaltigem Grundwasser liegen und wo das Ferrokarbonat beim periodischen Steigen und Fallen des Wassers zugeführt und als Eisenoxyd abgesetzt wird.

Es sind Orten gefunden, wo dieser Raseneisenstein neben Eisenoxyd mikrokrySTALLINISCHEN Eisenspat und Vivianit enthält. Ihr Bau und ihre Zusammensetzung sind genau beschrieben, doch bleibt die Ursache dieses Unterschiedes mit dem erstgenannten Raseneisenstein unerklärt. Es hat sich als wahrscheinlich ergeben, daß der mikrokrySTALLINISCHE Eisenspat unmittelbar zur Absetzung kommt und daß der Vivianit in den meisten Fällen aus dem Eisenspat entstanden ist. Der Vivianit ist krySTALLINISCH befunden; auch die sogenannte erdige Varietät. Über die Oxydation des Vivianits, unter Beibehaltung der krySTALLINISCHEN Struktur, sind einige Beobachtungen gesammelt.

Aus der Betrachtung der chemischen, physikalischen und biologischen¹ Reaktionen, die bei diesen Bildungen stattfinden müssen oder können, im Zusammenhang mit den gemachten Beobachtungen, hat sich ergeben, daß dieselben noch sehr unvollständig bekannt sind. Für eine bessere Erklärung der Prozesse wird es notwendig sein die Bildungen zu beobachten und denselben nachzuspüren, während sie in der Natur unter bestimmten Umständen stattfinden.

Schließlich bezeuge ich den Herren HOITSEMA und KLOBBIE meinen besten Dank für ihre vielseitige Mitwirkung bei diesen Untersuchungen.

¹ Die Mitwirkung von Organismen.

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, August 1899.

Anhang.

Die Bestimmung der löslichen Kieselsäure, des Wassers und des Humus im Raseneisenstein.

a) Die lösliche Kieselsäure. Die Bestimmung geschah nach der von mir früher angegebenen und erprobten Methode: Ausziehen mit Salzsäure (entweder verdünnter, oder stärker oder heißer konzentrierter) und nachher mit Kalilösung von 1.05 spec. Gew. bei 50° während 5 Minuten; aus beiden Lösungen SiO_2 abscheiden und wägen.¹

Dafs diese Kalilösung den Sand nicht angreift, wurde noch bei der Analyse des Raseneisensteins (An. IV, S. 319) bewiesen, indem die Behandlung mit Kali wiederholt wurde und nichts in Lösung kam. Vor der Ausziehung mit heißer Salzsäure löste das Kali nur 0.4% SiO_2 auf; nachher löste die Salzsäure 0.6%, und darauf das Kali 5.3% SiO_2 , zusammen 6.3% lösliche Kieselsäure. Es ergab sich also, dafs diese im amorphen Eisenoxyd absorbiert war, und zwar stark genug, um der lösenden Kraft des Kalis Widerstand zu leisten (während den 5 Minuten bei 50°). Erst nachdem das Eisenoxyd sich in der Salzsäure gelöst hatte, kam die 6% Kieselsäure frei. Dafs sie sich in der heißen konzentrierten Salzsäure in so geringer Menge löste, war zu erwarten. Ich habe diese Eigenschaft der Kieselsäure, wenn sie aus einem Silikat freikommt, immer bei der Analyse von Ackerböden bemerkt. Sie löst sich dagegen viel leichter, wenn das Silikat (oder sonstige kolloïdale Komplexe) durch verdünnte Salzsäure zersetzt wird.

Indem der Teil des Raseneisensteins, der nach Analyse IV 36.5% kolloïdales Eisenoxyd enthielt, 6.3% lösliches SiO_2 ergab, wurden nur 0.8% angetroffen in dem Teil des Raseneisensteins, welcher 2.5% Fe_2O_3 und dagegen 38% krystallinisches FeCO_3 enthielt (Analyse I). Daraus folgt, dafs die Kieselsäure mit dem Eisenoxyd eine Absorptionsverbindung bildete.

Wassergehalt. Dieser wurde annähernd bestimmt durch Addieren des Sauerstoffes (vom Eisenoxydul aufgenommen) und Abziehen des Kohlensäuregehaltes der Karbonate und des Humusgehaltes, zum — resp. vom — Glühverlust.

¹ Bestimmung von Wasser, Humus, Schwefel, Kieselsäure, Mangan im Ackerboden. *Landw. Vers.-Stat.* 1890, **37**, 279—290.

Humusgehalt. Dieser wurde annähernd bestimmt auf die folgende Weise: Erwärmen mit Chromsäure und Schwefelsäure nach der Methode von KÖNIG¹ und Auffangen der Kohlensäure in Natronkalk, mit allen von mir beschriebenen Vorsorgen.² Aus der Kohlensäure wurde, nach Abzug der besonders bestimmten Karbonatkohlensäure, durch Multiplikation mit dem Faktor 0.47 der Humusgehalt annähernd erhalten.

Phosphorsäure. Bestimmt mittels Ammonmolybdat.

¹ Die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblicher Stoffe. (1. Aufl.) Seite 15.

² Bestimmung von u. s. w. Seite 281.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1899.

Die Bestimmung des Thalliums als Chromat.

Von

PHILIP E. BROWNING und GEORGE P. HUTCHINS.¹

CROOKES hat gezeigt,² daß das bei Zusatz einer Bichromatlösung zu einer alkalischen Lösung eines Thallosalzes ausgefällte Chromat ein neutrales Salz ist, welches sich im Wasser nur sehr wenig löst (100 Teile Wasser von 100° C. lösen ca. 0.2 Teile des Salzes, bei 60° C. nur 0.03 Teile). Er hat auch diese Reaktion zu einer rohen Trennung des Thalliums von Cadmium verwendet.³

Durch die vorliegende Untersuchung sollte nun darüber Klarheit geschaffen werden, ob sich die Fällung des Thalliums als Chromat zu einer gravimetrischen Bestimmungsmethode eignet und ferner sollten die besten Versuchsbedingungen für die Fällung aufgesucht werden.

Es wurde eine Thallosalzlösung verwendet, die durch Auflösen von 10 g Thallonitrat zu einem Liter hergestellt war. Der Gehalt dieser Lösung wurde so bestimmt, daß abgemessene und gewogene Mengen derselben einer Bürette entnommen und durch einen geringen Überschufs von Jodkalium gefällt wurden, wobei zunächst stark gerührt wurde, um eine gute Abscheidung des Thallojodids zu bewirken. Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden war, filtrierte man das Jodid über Asbest durch einen vorher sorgfältig gewogenen Goochtiegel aus Platin ab, wusch mit einer Mischung von Alkohol und Wasser aus, trocknete ihn über einer kleinen Flamme und brachte dann den Tiegel zur Wägung; die beiden letzteren Operationen wurden bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Das Filtrat, welches zusammen mit dem Waschwasser

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Chem. News* 8, 255.

³ *Chem. News* 7, 145.

selten mehr als 50 ccm betrug wurde, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, um so auch die geringen in Lösung verbliebenen Mengen von Thalliodid zu gewinnen. Dieser unlösliche Rückstand, dessen Gewicht nur selten bis zu 1 mg betrug, wurde abfiltriert ausgewaschen und in der vorher beschriebenen Weise zur Wägung gebracht. BAUBIGNY¹ hat nachgewiesen, daß diese Methode sehr zufriedenstellende Resultate giebt, und die Übereinstimmung unserer Analysen bestätigt diese Angabe.

Um die Berechnung der Resultate aus den Versuchen, die weiterhin beschrieben werden, zu erleichtern, wurde eine Bichromatlösung von bestimmtem Gehalt angewendet.

Zur Ausführung der Analysen wurde die Thallonitratlösung aus einer Bürette in Reagensgläsern von ca. 100 ccm Inhalt gebracht. (Zur Kontrolle der Ablesungen an der Bürette wurde die Flüssigkeitsmenge auch noch gewogen.) Hierauf erhitzte man die Lösung auf 70 bis 80° C., setzte einige Tropfen Ammonium- oder Kaliumkarbonatlösung zu, bis sie deutlich alkalisch war, und fügte dann aus einer Bürette eine abgemessene Menge Bichromat hinzu, so daß ein Überschuss des letzteren vorhanden war. Um ein gutes Absetzen des ausgefällten Chromats zu bewirken, wurde tüchtig umgeschüttelt. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte und die Lösung abgekühlt war, wurde das Chromat über Asbest, wie oben beschrieben, abfiltriert, über einer kleinen Flamme getrocknet und zur Wägung gebracht, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Das Filtrat von verschiedenen Analysen wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und ein- oder zweimal erhielt man einen unlöslichen Rückstand von einigen Zehntelmilligrammen, doch konnte auf diese Weise keine irgendwie in Betracht kommende Menge von aufgelöstem Chromat nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß das Chromat beim Fällen in der Kälte sich nicht gut zusammenballte, sondern zum Teil in einem ganz fein verteiltem Zustande blieb, so daß es durchs Filter lief und mehrfach filtriert werden mußte. Durch Zusatz von Ammonnitrat vor der Fällung konnte man diese unangenehme Erscheinung auch beim Fällen in der Kälte sehr zurückdrängen; doch wurden die besten Resultate erhalten, wenn man die Fällung in der Wärme vornahm.

¹ *Chem. News* 64, 239.

Die Anwendung von Kaliumkarbonat ist mehr zu empfehlen als die von Ammonkarbonat.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Angew. TiNO_3 .	Gef. TiNO_3 .	Fehler.
	Berechnet als Ti_2O	Berechnet als Ti_2O	Berechnet als Ti_2O
	g	g	g
1	0.0796	0.0791	-0.0005
2	0.0792	0.0788	-0.0004
3	0.0792	0.0786	-0.0006
4	0.1188	0.1177	-0.0011
5	0.1192	0.1186	-0.0006
6	0.1185	0.1178	-0.0007
7	0.1190	0.1185	-0.0005
8	0.1189	0.1183	-0.0006
9	0.1196	0.2000	+0.0004
10	0.1196	0.2005	+0.0009
11	0.1173	0.1173	0.0000
12	0.1171	0.1163	-0.0008

Es wurde auch ein Versuch gemacht, das Thallium volumetrisch zu bestimmen, in der Weise, daß man die im Filtrat vom Thallochromat vorhandene Chromatmenge vermittelte und dann aus der Differenz — da ja die gesamte zugesetzte Bichromatmenge bekannt war — die an Thallium gebundene Chromsäuremenge berechnete.

Die Methode, welche angewendet wurde, um den Titer der Bichromatlösung und das im Filtrat vorhandene Chromat zu bestimmen, ist bereits von dem einen von uns in einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium beschrieben worden.¹

Nach diesem Verfahren wurde das Filtrat vom Thallochromat, welches überschüssiges Alkalichromat enthielt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer abgemessenen Menge von titrierter arseniger Säure versetzt; das Ganze blieb dann einige Augenblicke stehen, bis der Farbumschlag von gelb zu bläulichgrün die erfolgte Reduktion der Chromsäure anzeigte. Hierauf wurde bis zur deutlich alkalischen Reaktion Kaliumbikarbonat zugesetzt und die noch vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung zurücktitriert. Die Menge der zuerst oxydierten arsenigen Säure ist natürlich ein Maß

¹ *Amer. Journ. Sc.* (1896) 1, 35.

für die in der Lösung vorhandene Chromsäure. Da man die ganze Menge des angewendeten Bichromats kennt, so erhält man nach Abzug der im Filtrat vorhandenen Chromsäuremenge die Quantität Chromsäure, die an Thallium gebunden war, und hieraus kann man die ursprünglich vorhandene Thalliummenge berechnen.

Von einigen Fällungen, deren entsprechende Resultate in Tabelle I aufgeführt sind, wurden die Filtrate in der angegebenen Weise behandelt und die so erhaltenen Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr.	Angew. TlNO_3 .	Gef. Tl_2CrO_4 .	Fehler.
	Berechnet als Tl_2O	Berechnet als Tl_2O	Berechnet als Tl_2O
	g	g	g
5	0.1192	0.1198	+0.0006
8	0.1189	0.1205	+0.0016
9	0.1196	0.1180	-0.0016
10	0.1196	0.1192	-0.0004
11	0.1173	0.1182	+0.0009
12	0.1171	0.1190	+0.0019

Wegen des sehr hohen Molekulargewichtes des Thallooxyds im Vergleich zum Molekulargewicht der Chromsäure kann diese letztere Methode natürlich nicht sehr genau sein; immerhin stimmen die Resultate einigermaßen mit der gravimetrischen Methode überein

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1899.

Über die Äthylendiaminverbindungen des Palladiums.

Von

N. S. KURNAKOW und N. J. GWOSDAREW.

Durch die bekannten Untersuchungen von JÖRGENSEN¹ wurde festgestellt, daß die Verbindungen des Äthylendiamins mit Platinsalzen einen sehr bedeutenden Grad von Stabilität besitzen. Zum Beispiel gelingt es nicht, von einer Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{en}$ vom Typus $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{A}$ einen Teil des Äthylens weder durch Erwärmen noch durch Einwirkung von Salzsäure abzuspalten und zu der Verbindung $\alpha\text{PtCl}_2 \cdot \text{en}$ (vom Typus $\text{PtX}_2 \cdot 2\text{A}$) zu gelangen. Hingegen geschieht bei den entsprechenden Ammoniakverbindungen diese Umwandlung sehr leicht. Da das Palladium, dem Charakter seiner komplexen Salze nach, einen Übergang von den typischen Platina- metallen zur Gruppe Cu, Ni, Ag darstellt, so schien es interessant, die Verbindung seiner Salze mit Äthylendiamin einem vergleichenden Studium zu unterwerfen.

Das für unsere Versuche nötige Äthylendiamin haben wir nach der Methode von ROERDAM² durch Erhitzen von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ mit einem Überschuß von verdünnter, wässriger Lösung von Ammoniak in großen Kolben (ca. 3—4 Liter fassend) mit einem Rückflusskühler dargestellt.

Die Kolben wurden auf Dampfbäder gesetzt und nicht höher als bis 60—70° erwärmt; unter solchen Bedingungen geht das Brom- äthylen allmählich in Lösung und nach einigen Tagen verschwindet es gänzlich, eine unbedeutende Menge eines im Wasser nicht lös-

¹ S. M. JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* (1889) [2] **39**, 1; (1890) **41**, 435.

² ROERDAM, *Oversigt or. det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandl.* 1888, Nr. 2, S. 62.

lichen Rückstandes hinterlassend; dieser Rückstand besteht aus Bromwasserstoffsalzen der kondensierten Diamine.

Eine stärkere Erwärmung des $C_2H_4Br_2$ mit einer starken Lösung von Ammoniak ist zu vermeiden, weil das entweichende Ammoniakgas einen bedeutenden Teil desjenigen $C_2H_4Br_2$, welches noch nicht an der Reaktion teilgenommen hat, fortführt.

Der Inhalt des Kolbens wurde verdampft und der salzsaure Rückstand in einem kupfernen Kolben mit Natronlauge überdestilliert.

Bei der Einwirkung des Äthylendiamins auf das Chloropalladit des Kaliums K_2PdCl_4 entsteht zuerst ein schwach rosa gefärbter Niederschlag (wahrscheinlich $(PdCl_2 \cdot 2en)(PdCl_2)$), der im Überschuss von $C_2H_4(NH_2)_2$ löslich ist und dabei eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit liefert. Letztere scheidet beim Abdampfen farblose, prismatische Krystalle der Zusammensetzung $PdCl_2 \cdot 2en$ ab.

Zum Unterschiede von der entsprechenden Platinaverbindung scheidet diese Substanz bei Behandlung mit schwacher Salzsäure einen Teil des Äthylendiamins leicht ab und geht über in ein Derivat des niedrigeren Verbindungstypus, nämlich $PdCl_2 \cdot en$, welches als kleine gelbe, ziemlich schwer im Wasser lösliche Nadeln erscheint.

Berechnet	Gefunden
nach der Formel $PdCl_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$:	bei der Analyse:
Pd = 44.84 %	44.71 %
Cl = 29.89 „	30.31 „

Auf 100 Gewichtsteile von Wasser bei 17° löst sich ca. 0.1 Teil des $PtCl_2 \cdot en$.

Beim Stehenlassen dieser Verbindung mit Thioharnstoff wird das Äthylendiamin verdrängt und es werden rote Krystalle der Zusammensetzung $PdCl_2 \cdot 4CSN_2H_4$ ausgeschieden. Die Bildung eines zusammengesetzten, aus Äthylendiamin und Thioharnstoff bestehenden Salzes gelang uns nicht zu beobachten.

Schon früher zeigte der Eine von uns,¹ daß in der Reihe der komplexen Platinbasen eine ähnliche Reaktion mit Thioharnstoff, die unsymmetrischen oder α -Isomeren vom Typus $PtX_2 \cdot 2A$ charakterisiert, wogegen das gelbe Salz $PdCl_2 \cdot en$ entsprechend der Art seiner Entstehung zu den symmetrischen oder β -Derivaten (vom

¹ N. S. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **25**, 585; *Journ. pr. Chem.* [2] 50.

Typus $\text{PdX}_2 \cdot 2\text{A}$) gerechnet werden muß. Auf solche Weise äufsert die uns nur in einer Form bekannte Verbindung $\text{PdCl}_2 \cdot \text{en}$ gleichzeitig Reaktionen, die in der Platinreihe zwei verschiedenen isomeren Substanzen (Körpern) eigen sind.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des gelben Salzes $\text{PdCl}_2 \cdot \text{en}$ zu einer starken Salzsäure. Diese löst es leicht auf, besonders beim Erwärmen, und es bildet sich eine stark gefärbte braune Lösung, die beim Erkalten oder beim Abdampfen grofse, hübsche, rotbraun gefärbte Plättchen mit einem violetten Schimmer an der Oberfläche ausscheidet. Die Analyse beweist, dafs in diesen Plättchen 2 Mol. HCl auf 1 Mol. $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ kommen und sie die Zusammensetzung eines Chloropalladits des Äthylendiammoniums $\text{PdCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_6)$ (des Typus $(\text{PdCl}_4\text{R}'')$) haben.

I. 0.2176 g Salz, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gaben beim Glühen an der Luft und im Wasserstoffstrom 0.0741 g metallisches Palladium.

II. 0.3114 g gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.5653 g AgCl .

Berechnet	Gefunden:	
nach der Formel $\text{PdCl}_4\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$:	I.	II.
Pd = 34.33 %	34.05	— %
Cl = 45.44 „	—	45.70 „

Das Chloropalladit des Äthylendiammoniums $\text{PdCl}_2(\text{en} \cdot 2\text{HCl})$ ist ziemlich leicht in Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit löslich, diese Lösung ist aber nicht beständig und zerfällt allmählich, indem sie einen Niederschlag von $\text{PdCl}_2 \cdot \text{en}^1$ ausscheidet.

Beim Erwärmen vollzieht sich die Spaltung sehr rasch. Umgekehrt hält die Anwesenheit in der Lösung der Salzsäure die Zersetzung auf und aus einer starken Salzsäure kann das Chloropalladit ohne Veränderung auskrystallisiert werden. Hieraus folgt, dafs wir in den Bildungs- und Zersetzungsreaktionen des oben erwähnten Salzes ein interessantes Beispiel des beweglichen Gleichgewichts vor uns haben, das von der Temperatur und der Konzentration der Salzsäure abhängt:



¹ 0.2294 g des lufttrockenen Niederschlages ergaben nach dem Glühen 0.1026 g metallisches Palladium, entsprechend 44.76 %; $\text{PdCl}_2 \cdot \text{en}$ enthält 44.84 % Pd.

Die Reaktion von diesem Typus trägt den Namen der Reaktion von ANDERSON, zuerst beobachtet bei der Zersetzung des Chloroplatinats von Pyridin.

Das Äthylendiamin verhält sich hier ganz analog wie das Pyridin, Anilin, Paratoluidin und andere schwache organische Basen, für welche Cossa¹ zeigte, daß deren Chloroplatinate und Chloropalladite einer leichten Spaltbarkeit entsprechend der ANDERSON'schen Reaktion unterworfen sind.

¹ A. Cossa, *Atti R. Acc. Lincei* (1895) [5] 5a, 245; *Z. anorg. Chem.* 6, 338 und 14, 189.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1899.

Referate.

Allgemeines.

Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau, von J. J. KANONNIKOW. (*Journ. russ. physik.-chem. Ges.* **31**, 573—640.)

Über eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Bestandteile, von W. MARCKWALD und A. MC. KENZIE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2130—2136.)

Die aussichtsvolle Methode gründet sich auf die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher räumlich isomere Verbindungen oft verestert oder verseift werden.

F. W. Küster.

Neutralisationswärme und elektrolytische Dissoziation, von W. VAUBEL. (*Chem. Ztg.* **23**, 764—765.)

Obwohl die Konstanz der Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen durch die herrschende Theorie der Ionenspaltung vollständig erklärt ist, sucht der Verf. zu neuen Vorstellungen zu gelangen, indem er höchst fragwürdige rechnerische Operationen ausführt, die auf handgreiflich falsche Voraussetzungen gegründet sind. Über die vorliegende, einundeinhalb Seiten lange Arbeit ist im Chemischen Centralblatt ein zwei Seiten langes Referat erschienen. Charakteristisch für dieses ist u. a., daß der Referent das V. des Originals stets durch Vol. wiedergegeben hat. Volt und Volum sind doch aber nicht ganz gleichbedeutend.

F. W. Küster.

Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte, von CH. C. GARRARD. (*Z. f. Elektrochem.* **6**, 214—216.)

Bei den ein- und -einwertigen Salzen (KJ; AgCl etc.) wurde nur ein Zersetzungspunkt gefunden, bei den zwei- und -einwertigen (PbCl₂CdCl₂ etc.) deren zwei. Als möglich erscheinen übrigens deren drei, nämlich $Pb^{++} \rightarrow Pb^+$; $Pb^{++} \rightarrow Pb$ und $PbCl \rightarrow PbCl$.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie.

Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen, von H. WOHLWILL. (*Z. f. Elektrochem.* 6, 227—230.)

Jod und Brom unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption von 1895, von R. V. MATTEUCCI. (*Rend. Accad. Napoli* [3a] 3, 151—152.)

Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure, von A. NABL. (*Monatsh. f. Chem.* 20, 679—684.)

Selen in den Fumarolenprodukten der Vesuveruption vom 3. Juli 1895, von R. V. MATTEUCCI und E. GIUSTINIANI. (*Rend. Accad. Napoli* [3a] 3, 100—101.)

Untersuchungen über neue Explosivstoffe, III., von U. ALVISI. (*Gazz. chim.* 29, II, 64—81.)

**Ersatz des Phosphors in der Zündholzfabrikation durch Persulfo-
cyansäure,** von G. ERAVERI. (*Boll. Chim. Farm.* 38, 137—141;
341—345; 475—480.)

Neue Studien über die Zeolithe, von G. FRIEDEL. (*Bull. soc. franç. Minéral* 22, 84—91.)

Krystallwasser enthaltende Substanzen zeigen bekanntlich im allgemeinen das Verhalten, daß ihr Wasser entweder ganz oder zu einem bestimmten Bruchteil bei konstanter Temperatur mit konstanter Spannung fortgeht. Eine Ausnahme hiervon machen manche Zeolithe, welche das Wasser mit kontinuierlich zurückgehender Spannung entlassen und ebenso mit kontinuierlich steigender Spannung wieder aufnehmen, sich also wie Lösungen verhalten. Nach den sehr interessanten Versuchen des Verf. zeigt sich nun aber, daß allgemein diese Mineralien nach dem Entwässern nicht die ursprüngliche Wassermenge wieder aufnehmen, sondern entweder mehr oder weniger, auch verhalten sich verschiedene Vorkommen des gleichen Minerals verschieden. Der Verf. ist deshalb der Ansicht, daß die Zeolithe keine Krystallwasser enthaltenden Substanzen sind, sondern daß sie das Wasser nur mechanisch gelöst enthalten. — Mit den That-
sachen ist ja übrigens auch die Annahme vereinbar, daß die Zeolithe Silikate mit verschiedenem Krystallwassergehalt sind, die sich gegenseitig unbegrenzt lösen.

F. W. Küster.

Über Natriumbikarbonat auf den Vesuvlaven von 1895, von R. V. MATTEUCCI. (*Rend. Accad. Napoli* [3a] 3, 223—232.)

Die Salzsublimation der letzten Vesuveruption, von P. FRANCO. (*Rend. Accad. Napoli* [3a] 3, 192—196.)

Die Fällung von Kupfer durch Zink, von J. C. SHENGLE und E. F. SMITH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 932—933.)

Die Verf. haben beobachtet, daß Kupfer und Silber bei der Fällung mit Cadmium stets cadmiumhaltig sind, Kupfer bei der Fällung mit Zink

stets zinkhaltig. Es sind dies nur neue Belege für die Forderung der Theorie, daß das im Überschuß vorhandene Fällungsmittel in den Niederschlag eingehen muß, falls es in diesem löslich ist. *F. W. Küster.*

Einwirkung von Magnesium und Aluminium auf ihre Salzlösungen, von G. LEMOINE. (*Bull. soc. chim. Par.* [3] 21, 802—807.)

Über Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium, von R. ENGEL. (*C. R. de l'Acad.* 129, 518—520.)

Beitrag zur Kenntnis des Rutheniums und seiner Verbindungen:
II. Über das Kalium-Ruthenchlorid, von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. chim.* 29, II, 82—84.)

Zersetzung von Monomanganophosphat, von G. VIARD. (*Bull. soc. chim. Par.* [3] 21, 807—811.)

Über zwei Wolframchlorobromide, von E. DEFACQZ. (*C. R. de l'Acad.* 129, 515—517.)

Der Referent hält die als chemische Individuen beschriebenen Stoffe nicht für solche, sondern für isomorphe Mischungen. *F. W. Küster.*

Bücherschau.

Physikalische Zeitschrift, herausgegeben von E. RIECKE und H. TH. SIMON. (Verlag von S. HIRZEL in Leipzig, wöchentlich ein Heft, vierteljährlich 5 Mk.)

Die Physiker genossen bislang den nicht hoch genug anzuschlagenden Vorteil, alle Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Physik in einem einzigen Publikationsorgan vereinigt zu finden. Die neuerstandene „Physikalische Zeitschrift“ sucht nun nicht etwa hierin eine Änderung herbeizuführen dadurch, daß sie den „Annalen“ Konkurrenz mache; denn sie will nicht Mitteilungen über abgeschlossene, ausführliche Untersuchungen ihre Spalten öffnen, sie will vielmehr in erster Linie für „vorläufige Mitteilungen“, für kurze Berichterstattung über in der Entwicklung begriffene Untersuchungen ein oft erscheinendes und deshalb rasch publizierendes Organ schaffen. Die Zeitschrift soll aber auch Referate bringen, einzelne und zusammenfassende, Besprechungen von Tagesfragen und Büchern, Universitäts- und Institutsnachrichten, Frage- und Antwortkasten u. s. w.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß ein derartiges Organ für die Physik ein Bedürfnis war, daß die neue Zeitschrift dementsprechend als zeitgemäße Gründung ein dankbares Lesepublikum finden wird.

F. W. Küster.

Grundzüge der Chemie und Mineralogie, methodisch bearbeitet von R. ARENDT. 7. Auflage. XVI und 425 Seiten. Mit 275 Abbildungen im Text und einer Buntdrucktafel. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1899.)

Das vorliegende Werk ist zu bekannt und zu allgemein verbreitet, als daß es gerechtfertigt erschiene, hier auf die soeben erschienene neue Auflage einzugehen, die nach den üblichen zwei Jahren der vorhergehenden gefolgt ist.

F. W. Küster.

Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet von J. SPERBER. I. Teil. 120 Seiten. Mit 18 Figuren im Text. (Zürich, E. SPEIDEL, 1899.) Preis 3 Mk.

Der Leitfaden, welcher in drei Teilen vollständig sein soll, ist zunächst für den engeren Kreis bestimmt, in welchem der Verf. als Lehrer wirkt. Was für ein Kreis das ist, ist dem Referenten nicht bekannt, er kann deshalb auch nicht beurteilen, ob das Gebotene jenem Kreise genügen kann. Die Abbildungen sind gut, aber zum Teil wohl überflüssig, wie Nr. 1, welche mit Aufwand einer ganzen Seite zeigt, wie ein Platindraht in die Flamme gehalten wird, damit er glühe. Man hätte für diese und ähnliche Figuren wohl Lehrreichereres bringen können.

F. W. Küster.

Tabellen zur qualitativen Analyse, von F. P. TREADWELL und V. MEYER. Vierte Auflage von F. P. TREADWELL. (Berlin, FERD. DÜMMLER, 1900.)

Die Tabellen enthalten den üblichen Stoff in üblicher Anordnung und Darstellung, in knappester Form und ohne Erläuterungen, da sie nur neben einem Textbuch der analytischen Chemie benutzt werden sollen. Der Referent würde sich freuen, wenn bei einer Neuauflage die ungefügen, herausschlagbaren Tabellen vermieden würden, deren erste z. B. 89 cm breit ist. Abgesehen davon, daß die meisten Laboratorien ihren Praktikanten nicht so viel Platz zum Aufschlagen der Bücher zur Verfügung stellen können — oft ist der ganze Platz nicht so breit —, gewähren solche Tafeln meist schon nach kurzer Zeit mit ihren Löchern und Flecken einen traurigen Anblick. Daß es auch ohne herausschlagbare Tafeln geht, zeigen ausser anderen die trefflichen Tabellen von WALLACH.

F. W. Küster.

Diccionario de Electrotécnica y Química. III. español-aleman-inglés. Von HEYNE. 218 Seiten. (Dresden, KÜHTMANN, 1900.) Preis geb. 4.80 Mk.

Auf Seite 78 des 20. Bandes dieser Zeitschrift ist bereits der 2. Band des vorliegenden Wörterbuches besprochen worden, das, wie der Referent

aus eigener Erfahrung weiß, einem dringenden Bedürfnis entgegenkommt. Es mag deshalb genügen, darauf hinzuweisen, daß nun auch der spanisch-deutsch-englische Band ausgegeben ist.

F. W. Küster.

Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine, nach den Methoden der geologischen Landesanstalt der Vereinigten Staaten, von W. F. HILLEBRAND, nebst einer Einleitung, enthaltend einige Prinzipien der petrographisch-chemischen Forschung von F. W. CLARKE und W. F. HILLEBRAND, übersetzt von E. ZSCHIMMER. 86 Seiten. Mit einer Figur im Text. (Leipzig, W. ENGELMANN, 1899.) Preis 2 Mk., geb. 2.60 Mk.

Das vorliegende, von anerkannten Meistern der Silikatanalyse verfaßte Werk bedarf der Empfehlung nicht. Es wird nicht nur dem Ungeübten ein trefflicher und zuverlässiger Führer in das schwierige Gebiet sein, sondern auch der geübte Analytiker wird es bei seinen Arbeiten mit Vorteil zu Rate ziehen.

F. W. Küster.

Über die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande, von W. HERZ. 44 Seiten. (Stuttgart, FERD. ENKE, 1899.) Preis 1.20 Mk.

Der jugendliche Verf. hat sich hier an die Darstellung eines schwierigen Gebietes herangewagt, über welches die Anschauungen auch älterer Fachgenossen, die sich seit Jahren an seiner Durchforschung beteiligten, noch vielfach recht auseinandergehen. Dementsprechend vermißt der Leser eine kritische Sichtung des Materials vollständig; über das Zusammentragen des von Anderen Publizierten ist der Verf. nicht hinausgegangen.

F. W. Küster.

The Rise and Development of the Liquefaction of Gases, by W. L. HARDIN. X und 250 Seiten. Mit 42 Figuren im Text. (New-York, The Macmillan Company, 1899.) Preis geb. 1.50 \$.

Zweck des gut ausgestatteten Buches ist, eine vollständige Geschichte der Methoden zur Verflüssigung der Gase zu geben. Ein sehr vollständiger Litteraturnachweis sowie zahlreiche Abbildungen der in Betracht kommenden Maschinen machen das Buch besonders wertvoll. Da gegenwärtig an so vielen Orten mit flüssiger Luft gearbeitet und — gespielt wird, wird die vorliegende, so ausführliche Behandlung des Gegenstandes Vielen willkommen sein.

F. W. Küster.

Beiträge zur Kenntnis des Gadoliniums.

Von

C. BENEDICKS.

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Das Studium der sogenannten seltenen Erden wurde im Jahre 1873 durch das Erscheinen der Arbeit von CLEVE und HÖGLUND über die Salze der Ytter- und Erbinerde¹ in eine neue Richtung geführt. Bis dahin hatten die Forscher, deren Namen mit der Geschichte der seltenen Erden verbunden sind, besonders darauf ihre Aufmerksamkeit gerichtet, ein bestimmtes Oxyd rein darzustellen, dessen Atomgewicht zu bestimmen und die Spektralverhältnisse und die allgemeinen Eigenschaften der Salze zu erwähnen. Das erste Resultat der obengenannten Detail-Untersuchungen war das Feststellen der Dreiatomigkeit dieser Elemente. Klar ist es jedoch, dass auf diesem Wege andere wichtige Resultate für dieses interessante, aber schwierige Gebiet der Chemie zu erwarten sind, wenigstens sobald vergleichendes Material einer größeren Anzahl näher untersuchter Erdelemente vorliegt. Mit Bezug hierauf hat mich Herr Prof. Dr. P. T. CLEVE aufgefordert, die Salze des Gadoliniums zu untersuchen; im folgenden werde ich über diese Untersuchung näher berichten. Ich werde dabei auch das erwähnen, was bisher betreffs dieses Elementes bekannt ist.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. P. T. CLEVE, spreche ich hier meinen besten Dank aus für das rege Interesse und die bewährten Ratschläge, die mir von seiner Seite während der Arbeit zu teil geworden sind.

¹ Om Yttrium- och Erbiumföreningar (*Bihang till Svenska Vetensk. Akad. Handl.* 1, Nr. 8).

Z. anorg. Chem. XXII.

Historisches.

Im Jahre 1880 führte MARIGNAC¹ an der Erde des Samarskits, ein Mineral, das zwei Jahre vorher in großen Mengen in Nordcarolina gefunden war, nach vorhergegangenen, mehrmaligen und partiellen Nitratabtreibungen, partielle Kaliumsulfatfällungen aus. Es gelang ihm durch ausdauernde und systematische Arbeit zwei verschiedene Oxyde zu isolieren, die von ihm vorläufig $Y\alpha$ und $Y\beta$ benannt wurden. $Y\beta$, das durch die gelbe Farbe und das charakteristische Absorptionsspektrum seiner Salze ausgezeichnet war, wurde später mit dem im Jahre 1879 von LECOQ DE BOISBAUDRAN dargestellten Smariumoxyd identifiziert.²

Der Erde $Y\alpha$, die kein Absorptionsspektrum hatte und deren Salzlösungen farblos waren, sprach MARIGNAC, mit seiner bekannten ausgezeichneten Genauigkeit, Eigenschaften zu, die unmittelbar ihren Charakter als Oxyd eines neuen Grundstoffes angeben. Ich zitiere aus seiner Arbeit folgendes „L'existence de cette base comme terre distincte est rendue évidente par le fait que son équivalent est un maximum entre celles qui l'avoisinent par leur solubilité dans le sulfate de potasse;“ „Elle ne saurait être confondue avec aucune de celles qui ont été signalées jusqu'ici.“

Die Löslichkeit in gesättigter Kaliumsulfatlösung, die $Y\alpha$ einerseits von leichtlöslicher Ytter- und Terbinerde, andererseits von schwerlöslicher Samariumerde ($Y\beta$) unterscheidet, wurde von MARIGNAC so angegeben, dass 1 g Oxyd, als Kaliumdoppelsulfat von 100—150 ccm Kaliumsulfatlösung in Lösung gehalten wird, eine später (von BETTENDORFF und mir) vollauf bestätigte Angabe. Das Atomgewicht wurde von MARIGNAC als 156.75 (Äquivalentgewicht $\overset{II}{R}O=120.5$) bestimmt, was ziemlich nahe mit den später gefundenen Werten übereinstimmt.

Doch war nach MARIGNAC die Möglichkeit vorhanden, dass seine Erde $Y\alpha$ identisch wäre mit dem kurz vorher von DELAFONTAINE³ angegebenen Philippium. Hierzu kam, dass das von LAW. SMITH⁴ angegebene Mosandrium, obgleich von MARIGNAC und DELAFONTAINE als Terbium angesehen, noch eine gewisse Unsicherheit übrig liefs,

¹ MARIGNAC: Sur les terres de la samarskite (*Arch. sc. phys. et nat.* [3] (1880) 3, 413; *Compt. rend.* 90, 899; *Ann. Chem. Pharm.* [5] 20, 535.

² *Compt. rend.* (1879) 89, 212.

³ *Compt. rend.* (1878) 87, 559.

⁴ *Compt. rend.* (1878) 87, 146.

und er verzichtete bis auf weiteres seine Erde zu benennen. Er schreibt:

„Je ne juge pas nécessaire de donner encore un nom à cette nouvelle terre. Il en sera temps lorsqu'on sera certain de l'avoir à l'état de pureté et que l'on aura réussi à la préparer en quantité suffisante pour faire une étude un peu complète de ses sels.“

Nachher wurde MARIGNAC's Arbeit von LECOQ DE BOISBAUDRAN¹ durch andauernde Fraktionierung mit verdünntem Ammoniak fortgesetzt. Die von ihm ausgeführten, mit denen von MARIGNAC in gutem Einklang stehenden Atomgewichtsbestimmungen haben die Einheitlichkeit des $Y\alpha$ außer Zweifel gesetzt. Nachdem er das Mosandrium als eine Mischung von $Y\alpha$ und Terbium konstatiert² hatte, legte er 1886 mit Zustimmung von MARIGNAC für $Y\alpha$ den Namen Gadolinium mit dem Symbol Gd fest.³

Es ist allerdings sehr fraglich, ob diese Benennung überhaupt als Name eines Grundstoffes geeignet ist, in Übereinstimmung mit der bisherigen Praxis in der Chemie, Namen von so großer Bedeutung wie die der Grundstoffe nicht von Personen, seien sie noch so hervorragend, abzuleiten. Der Name bezieht sich bekanntlich auf den finnländischen Forscher GADOLIN, welcher im Jahre 1794 das nachher nach ihm benannte Mineral Gadolinit entdeckt hat.

Doch würde man dieselbe Bemerkung in Bezug auf den Namen Samarium (das Mineral Samarskit ist nach dem Russen v. SAMARSKI benannt) machen können, und da der Name Gadolinium in der Litteratur schon eingebürgert ist, dürfte es weniger zweckmäßig sein, ihn durch einen anderen Namen zu ersetzen.

Im Jahre 1892 wurde BETTENDORFF⁴ gelegentlich seiner „Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe“ veranlaßt, auch die Gadoliniumerde rein darzustellen. Er führte ebenso Atomgewichtsbestimmungen in verschiedenen Kaliumsulfatfraktionen aus, woraus hervorging, daß in diesen keine Veränderung des Atomgewichts zu finden war. Auch wurde durch partielle Fällung mit Ammoniak eine Erde mit ganz unverändertem Atomgewicht erhalten, und BETTENDORFF schließt hieraus sowie aus den in den verschiedenen Frak-

¹ *Compt. rend.* (1890) **111**, 393.

² *Compt. rend.* (1886) **102**, 647.

³ *Compt. rend.* (1886) **102**, 902.

⁴ BETTENDORFF, Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe III. Über die Erde $Y\alpha$ oder Gadolinium. *Ann. Chem. Pharm.* (1892) **270**, 376.

tionen annähernd gleichen Löslichkeitsverhältnissen auf Einheitlichkeit des Gadoliniums.

Eine neue Fraktionierungsmethode wurde dann erst 1896 angegeben, als DEMARÇAY¹ eine Mischung von Gadolinium- und Samariumnitrate in konz. Salpetersäure krystallisierte und in den Fraktionen zwischen Gadolinium, das zuerst krystallisiert, und Samarium, welches mehr in den Mutterlaugen bleibt, ein neues Element zu finden glaubte, welches durch sein Funkenspektrum sowohl von den genannten wie von den übrigen Erdelementen sich unterschied. Im folgenden werde ich darauf näher eingehen.

Trennungsmethoden und Material.

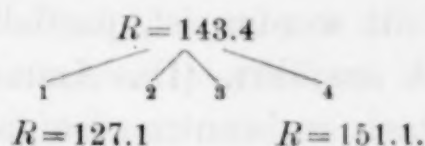
Zur Isolierung des Gadoliniums von beigemengten Erdarten benutzte MARIGNAC die verschiedene Löslichkeit in Kaliumsulfatlösung, wodurch sich Gadolinium von leichter löslichem Yttrium und Terbium und weniger löslichem Samarium (und Didym) unterscheidet. Diese Methode wird bei mehrmaliger Wiederholung überaus zeitraubend. Sie ist, um ein reines Produkt zu liefern, besonders wenn es gilt, Terbium abzuscheiden, mit partiellen Ammoniakfällungen zu kombinieren. Hierbei wird vor Gadolinium Terbium und Samarium (diese sind also weniger basisch), nach Gadolinium Didym (stärker basisch) gefällt.

Das Material, das mir von Herrn Professor CLEVE freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, stammte aus verschiedenen Mineralien und war zum Teil von ihm schon verarbeitet worden. Zuerst wurde es von mir eine längere Zeit nach den Angaben von MARIGNAC und BETTENDORFF behandelt, wobei ich gute Gelegenheit hatte, deren Richtigkeit zu kontrollieren.

Währenddem stellte sich heraus, daß DEMARÇAY's¹ Krystallisationsverfahren mit konzentrierter Salpetersäure sehr geeignet ist, Gadolinium abzuscheiden, wenn eine Mischung von Gadolinium und Samarium vorliegt. Um zu sehen, wie eine Mischung von Gadolinium und Yttrium in diesbezüglicher Richtung sich verhalten würde, machte ich mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.54 gemäß den Angaben von DEMARÇAY, jedoch scheint gewöhnliche konzentrierte Säure dieselbe Wirkung zu leisten) drei Krystallisationen einer solchen Mischung mit Atomgewicht $R=143.4$. Das Atomgewicht

¹ DEMARÇAY. Sur un nouvel élément contenu dans les terres rares voisines du samarium. *Compt. rend.* (1896) 122, 728.

der Erde in der ersten Mutterlauge, sowie das der Krystalle aus der dritten Mutterlauge wurde bestimmt und folgende Werte gefunden (vgl. beistehendes Schema):



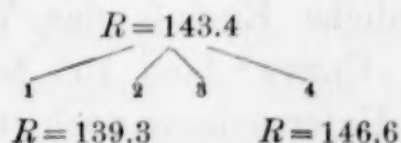
Im obigen Schema ist 1=die erste, 2 und 3=resp. die zweite und dritte Mutterlauge und 4=die Krystalle aus 3. Aus diesem Resultat geht hervor, daß die Salpetersäurekrystallisation ein besonders wirksames Mittel ist, Gadolinium auch vom Yttrium zu isolieren.

Wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, krystallisieren die Nitrate von dreiatomigem Cer, Praseodym, Neodym und Lanthan in reinem Zustande nicht oder nur mit Schwierigkeit in konzentrierter Salpetersäure; aus dem obigen geht somit hervor, daß das Gadoliniumnitrat¹ in konzentrierter Salpetersäure schwerlöslicher ist, als die Nitrate der übrigen Erden. Wie sich die schwächeren Basen der Yttriumgruppe verhalten, habe ich nicht Gelegenheit gehabt zu entscheiden.

In einem Material, das als die ersten Ammoniakfällungen einer Gadoliniumyttriummischung erhalten wurde, war noch nach etwa 15 Umkrystallisationen eine Holmium- (oder Dysprosium-) Linie sichtbar; dies deutet darauf hin, daß das Nitrat des fraglichen Elementes schwerlöslich ist, ebenso wie bei Gadolinium.

Es gelingt aber nicht, durch dieses Verfahren Gadolinium vom Terbium zu trennen; das nach mehrmaligen Umkrystallisationen erhaltene Gadoliniumoxyd ist nämlich nur sehr unbedeutend heller gefärbt als das Ausgangsmaterial.

Ich habe auch einen Fraktionierungsversuch mit den Chloriden in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ausgeführt, jedoch mit einem weit weniger befriedigenden Resultat: So ergab dasselbe Material wie im vorigen Versuche bei dieser Fraktionierung folgendes:



(Die Bezeichnungen wie im vorigen Schema.)

Die am schnellsten zum Ziele führende Methode zur Reindarstellung des Gadoliniums scheint mir also das von mir später benutzte Ver-

¹ Die Nitrate krystallisieren hierbei als $R(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ (siehe im folgenden).

fahren zu sein, indem man nämlich, nachdem die schwächeren Basen durch partielle Nitratabtreibungen entfernt worden sind, das Nitrat in konzentrierter Salpetersäure fraktioniert und nachdem das Material ziemlich rein dargestellt worden ist, partielle Fällungen mit kaltem verdünnten Ammoniak ausführt. (Das Ammoniak ist wie immer bei diesen Arbeiten schwach zu benutzen, so daß eine Fällung erst nach einer Weile und für gewöhnlich erst nach kräftigem Umrühren erfolgt.) Hierbei gehen die Terbium- und Samariumerde in die ersten Fällungen; in den letzten erhält man ein schwach gefärbtes und schliesslich fast ganz weisses Gadoliniumoxyd. Die Spuren von Didym, welche nach den Nitratkrystallisationen noch vorhanden waren, haben sich hier angereichert und werden am besten durch eine Reihe neuer Nitratkrystallisationen entfernt.

Der Vorteil eines Krystallisationsverfahrens ist einleuchtend, weil hierbei eine grössere Zahl Operationen in derselben Zeit ausgeführt werden können, wie eine einzige, zeitraubende Kaliumsulfatfällung mit nachfolgendem Zersetzen und Auswaschen.

Die konzentrierte Salpetersäure bildet ziemlich leicht übersättigte Nitratlösungen, weshalb es vorteilhaft ist, der Lösung einige Krystalle zuzusetzen.

Während des Ganges meiner Arbeit wurde durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor CLEVE meinem ziemlich rein dargestellten Material auch eine Quantität beinahe reiner Gadoliniumerde zugeführt, welche von ihm zu einigen von LECOQ DE BOISBAUDRAN¹ mitgeteilten Ergebnissen benutzt war.

Atomgewicht des Gadoliniums.

Wie oben erwähnt, fand MARIGNAC als Äquivalentgewicht des $Y\alpha$ $\text{RO} = 120.5$, was ein Atomgewicht des Gadoliniums $\text{R} = 156.75$ bedeutet. LECOQ DE BOISBAUDRAN² erhielt an MARIGNAC's ursprünglichem Material, nach weiterer Reinigung, die Zahl 155.95 oder, wenn der wahrscheinliche Einfluß der Verunreinigungen berücksichtigt wird, 156.15. CLEVE² fand 155 bei einer Erde, in welcher nach LECOQ's späterer Untersuchung noch etwas Samarium vorhanden war, wodurch also das Atomgewicht hat etwas herabgesetzt werden müssen. BETTENDORFF, dessen Bestimmungen von grösserer Bedeutung

¹ *Compt. rend.* (1890) 111, 409.

² *Compt. rend.* (1890) 111, 409.

als die früheren sein dürften, weil sie mit reichlicherem Materiale ausgeführt worden sind, erhielt als Mittel die Zahl 156.33.

Es scheint mir durch die früheren Arbeiten festgestellt zu sein, daß das Atomgewicht des Gadoliniums von der Zahl 156 nicht weit entfernt sein kann. Ich habe deshalb auf eine genauere Atomgewichtsbestimmung verzichtet, da ich, wie schon gesagt, glaubte, der Schwerpunkt der Arbeit liege im Studium der Salze.

Die von mir mit demselben reinsten Material ausgeführten Bestimmungen, wobei in gewöhnlicher Weise eine gewogene Menge Oxyd ins Sulfat übergeführt wurde, haben folgende Resultate ergeben:

Oxyd:	Erhaltenes Sulfat:	Atomgewicht: O = 16, S = 32
0.4308 g	0.7171 g	156.57
0.5675 g	0.9451 g	156.35
0.5726 g	0.9534 g	156.44
0.6785 g	1.1301 g	156.29
0.7399 g	1.2329 g	156.10
1.3253 g	2.2063 g	156.52

Durchschnittszahl: 156.38.

Doch erscheinen die Dezimalen dieser Werte ziemlich unsicher und ich werde im folgenden, um nicht nach einer Neubestimmung des Atomgewichtes die Analysenzahlen umrechnen zu brauchen, die abgerundete Zahl 156 benutzen.

Ich habe die Absicht, später eine ausführliche Atomgewichtsbestimmung zu bewerkstelligen.

Die übrigen in meiner Arbeit benutzten Atomgewichte sind diejenigen der Kommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1898.¹

Einheitlichkeit des Gadoliniums.

Bezüglich der Einheitlichkeit des Gadoliniums sind einige Zweifel ausgesprochen worden. So vermutete DELAFONTAINE² in dem Y α MARIGNAC's eine Mischung von Terbin- und Decipinerde. Die Unhaltbarkeit dieser Meinung ist schon 1885 von CLEVE³ bemerkt worden, indem die reine Gadoliniumerde beinahe farblos, die

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889) **32**, Heft 1.

² *Compt. rend.* (1881) **93**, 63.

³ CLEVE, Contributions to the knowledge of Samarium. *Upsala Vetenskaps-Socitets Acta* **1885**, S. 3.

Terbinderde dagegen orangefarben ist. Betreffs der Decipinerde¹ könnte ihre eventuelle Identität mit der Gadoliniumerde behauptet werden, da die einzigen von DELAFONTAINE angeführten Verschiedenheiten sind: das Atomgewicht 171 und die Unlöslichkeit des Kaliumdoppelsulfats in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Die Zuverlässigkeit der Angaben über die Decipinerde ist jedoch sehr fraglich.

CROOKES,² der Gadoliniumerde aus dem Samarskit selbst dargestellt und ihrem Phosphoreszenzspektrum eine eingehende Untersuchung gewidmet hat,³ schließt daraus, daß im Gadolinium 3 Komponenten vorhanden seien. Mit Rücksicht auf die überaus groÙe Empfindlichkeit seiner Methode und die weniger vollständig bekannten Verhältnisse, die auf dieselbe einwirken, dürfte man sie zwar als ein für die Chemie der Zukunft äußerst wertvolles Hilfsmittel anerkennen, dem aber gegenwärtig kaum ein großes Entscheidungsvermögen zugesprochen werden kann.

Die gleichartige Hypothese von CROOKES von fünf Komponenten in der Yttererde, die ebenfalls jeder chemischen Grundlage entbehrt, ist von LECOQ DE BOISBAUDRAN zurückgewiesen, indem er bewiesen⁴ hat, daß der Yttererde selbst kein Phosphoreszenzspektrum zukommt, daß aber ein solches nur durch einen geringen Gehalt an verwandten Erdarten verursacht wird; und wahrscheinlich besteht ein gleiches Verhältnis bezüglich des Gadoliniums.⁵ Kurz, wenn man auch nicht die Art der Verunreinigungen bestimmen kann, welche in die von CROOKES untersuchten Gadoliniumerde die verschiedenen Phosphoreszenzspektren verursachten, dürfte es doch sehr wahrscheinlich sein, daß — wenigstens minimale — Verunreinigungen den Anlaß dazu gegeben und das Resultat von CROOKES dürfte auch nicht der Einheitlichkeit des Gadoliniums widersprechen.

Die Angabe DEMARÇAY's⁶ über ein dem Samarium nahestehendes Element Σ' würde einigermaßen als eine Zerteilung des Gadoliniums aufgefaßt werden können. Denn dieses hypothetische Element, dessen Oxyd und Salze farblos wie die des Gadoliniums sein

¹ *Compt. rend.* (1878) **87**, 632; *Arch. sc. phys. et. nat.* [3] (1880) **3**, 250.

² *Compt. rend.* (1886) **102**, 646.

³ *Ch. N.* (1886) **54**, 39, 155; *Proc. R. S.* (1886) **40**, 502; *Journ. Chem. Soc.* 1889, 275.

⁴ *Bull. Soc. Chem.* [3] **3**, 53.

⁵ *Bull. Soc. Chem.* [3] **3**, 61.

⁶ *Compt. rend.* (1896) **122**, 728.

sollen, würde in chemischer Hinsicht vom Gadolinium nur durch die grössere Löslichkeit des Nitrats in konz. Salpetersäure zu unterscheiden sein. Der einzige Grund seiner Existenz ist das Funkenspektrum. Irgendwelche Atomgewichtsbestimmungen der verschiedenen Nitratfraktionen hat DEMARÇAY nicht angegeben. Infolgedessen habe ich Bestimmungen an einem Materiale, behandelt gemäß den Angaben von DEMARÇAY, ausgeführt. Diese Bestimmungen weisen nur darauf hin, daß das Atomgewicht in den ersten Fraktionen unbedeutend niedriger war (gefunden: 155.76, resp. 156.33 in den Fraktionen 3—5, resp. 8), als in der letzten Fraktion 11, mit welcher die obigen Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt sind. Dies beruht sehr wahrscheinlich auf einer in den ersten Fraktionen noch vorhandenen geringen Menge Samarium.

Bei einer okulären Besichtigung des Funkenspektrums der Fraktion 11 habe ich keine Σ -Linien entdecken können. Ein noch mehr entscheidender Grund gegen das Vorhandensein von Σ_2O_3 in meinem Materiale liegt darin, daß es, wie erwähnt, 10 mal aus konz. Salpetersäure umkrystallisiert wurde, wobei nach DEMARÇAY Σ_2O_3 entfernt worden sein muß. Wenn es sich auch später herausstellen würde, daß das Σ_2O_2 ein von übrigen Elementen charakterisierbarer Grundstoff sei, ist es also wahrscheinlich, daß es nicht in meinem Material vorkommt.¹

Spektrum. Das Gadoliniumspektrum ist von LECOQ DE BOISBAUDRAN² studiert und beschrieben worden. Hierbei kommt das eigentümliche Verhalten vor, daß zwei hervorragende Forscher, THALÉN und BETTENDORFF, kein Spektrum erhalten konnten. Die Ursache ist in der verschiedenartigen Versuchsanordnung zu finden. — THALÉN benutzte Aluminiumpole, welche mit einer Chloridlösung bestrichen wurden. Bei der Benutzung eines SALET'schen Rohres in Verbindung mit einem Induktorium mit langer Drahtspirale erhält man, was ich bestätigen kann, ohne Schwierigkeit ein schönes Spektrum, welches aus Bändern und leuchtenden Linien besteht. Dieses Spektrum ist nach LECOQ ein besonders prachtvolles und gehört zu den schönsten, welche überhaupt zu sehen sind, wenn man sich einer

¹ Herr Dr. S. FORSLING, welcher neulich das Spektrum meines Materials untersucht hat, hat mir freundlichst mitgeteilt, daß, wenn Σ_2O_3 anwesend ist, dies nur minimal eintrifft; auch dürfte ein geringer Gehalt an Samarium, welcher von ihm nachgewiesen werden konnte, die Untersuchung nicht beeinflussen.

² *Compt. rend.* (1890) 111, 472.

DEMARÇAY'schen Induktionsrolle mit kurzer Drahtspirale bedient und die Pole soweit als möglich von einander entfernt; mit kurzem Polabstande bekommt man ein anderes, nur aus hellen, distinkten Linien bestehendes Spektrum.

DEMARÇAY¹ teilt auch einige Gd-Linien im violetten Teil des Spektrums mit.

Dem Gadolinium, das im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption ausübt, kommt nach SORET² im Ultraviolett ein Absorptionsband von λ 280 bis λ 245 zu.

Verbindungen des Gadoliniums.

Gadoliniumoxyd, Gd_2O_3 — einziges Oxyd dieses Elementes — bildet ein weißes Pulver — ein kaum merkbarer Stich ins Gelbe wird wahrscheinlich durch einen minimalen Gehalt an Terbiumoxyd verursacht.

Es ist in Säuren leicht löslich; die Einwirkung ist zwar im Anfang sehr gering, wird aber nach einer Weile oder bei Erwärmen sehr kräftig. Das Oxyd nimmt schnell Kohlensäure aus der Luft auf und ist ziemlich hygroskopisch. Beim Glühen im Wasserstoff wird das Oxyd nicht reduziert, dabei bildet sich aber, wie BETTENDORFF schon gefunden, in geringer Menge eine Erde von dunklerer Farbe, welche in den Säuren etwas schwerlöslicher ist, die aber nach einer Bestimmung von diesem Forscher ganz dasselbe Atomgewicht besitzt, wie die übrige Erde.

Spezifisches Gewicht:

I. 1.6793 g Substanz gaben bei 16° spez. Gew. 7.405.

II. 1.8311 g „ „ „ 15° „ „ 7.407.

Molekularvolumen: 48.6.

Gadoliniumhydroxyd bildet einen gallertigen Niederschlag, welcher schnell Kohlensäure aus der Luft absorbiert.

Die Salze des Gadoliniums sind — mit wenigen Ausnahmen — farblos, sie haben kein Absorptionsspektrum und besitzen einen süß adstringierenden Geschmack. Sie gleichen darin und in den meisten übrigen Eigenschaften, sowie im Verhalten zu verschiedenen Reagenzien, den Yttriumsalzen.

¹ *Compt. rend.* 122, 728.

² SORET, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violeta. *Arch. sc. phys. et. nat.* [3] (1880) 4, 261.

Gadoliniumchlorid, $\text{GdCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Gut krystallisierende, dick tafelförmig gestumpfte, optisch einaxige, quadratische Doppelpyramide, welche vorwiegend (111)(001) und (101) zeigen. Krystallisiert aus neutraler Lösung über Schwefelsäure in ziemlich großen, etwas deliquiszenten Krystallen und aus chlorwasserstoffsaurer Lösung sehr leicht in kleineren Krystallen, die aber denselben Krystallwassergehalt haben (Analyse I ist an Krystallen aus neutraler, die übrigen an solchen aus saurer Lösung ausgeführt).

Analysen des geprefsten Salzes:

- I. 0.2972 g Substanz gaben 0.2412 g Gd_2SO_4 .
 II. 0.4443 g „ „ nach heftigem Glühen 0.2150 g Gd_2O_3 .
 III. 0.5309 g „ „ mit AgNO_3 gefällt, 0.6111 g AgCl und, durch Glühen des nach Abscheiden mit HCl des überschüssigen Ag erhaltenen Oxalats, 0.2573 g Gd_2O_3 .
 IV. 0.8285 g Substanz gaben 0.9546 g AgCl und 0.3986 g Gd_2O_3 .

Berechnet für			Erhalten:			
$\text{GdCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.	III.	IV.
Gd	156	42.10	42.20	41.94	42.00	41.70%
Cl_3	106.5	28.75	—	—	28.46	28.49 „
$6\text{H}_2\text{O}$	108	29.15	—	—	—	— „
	370.5	100.00.				

Spezifische Gewichtsbestimmung.

Die Krystalle schwebten in einer Mischung von Bromoform und Benzol mit spezifischem Gewicht 2.426.

Die Krystalle sanken in einer Mischung von Bromoform und Benzol mit spezifischem Gewicht 2.422.

Durchschnittszahl: 2.424.

Molekularvolumen: 152.8.

Gadoliniumbromid, $\text{GdBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus der Lösung des Oxyds in Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure in kleinen, spitzen, rhombischen Tafeln, wobei sich die Lösung durch freies Brom braun färbt.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.1799 g Substanz gaben 0.1062 g wasserfreies Sulfat.

Berechnet für $\text{GdBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:	
Gd	156	30.95	30.70	%
Br_3	240	47.62	—	„
$6\text{H}_2\text{O}$	108	21.43	—	„
	504	100.00.		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol, spez. Gew. 2.846.
 " " sanken " " " " " " " 2.841.
 Durchschnittszahl: 2.844.
 Molekularvolumen: 177.2.

Gadoliniumplatinchlorid, $\text{GdCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Aus äquivalenten Mengen von GdCl_3 und PtCl_4 krystallisiert über Schwefelsäure ein Gemenge von Gadoliniumplatinchlorid und GdCl_3 ; jenes wird rein nur aus überschüssigem PtCl_4 erhalten. Orangegelbe, prismatische, in der Luft ziemlich gut haltbare Nadeln, die aber keine Messungen erlaubten.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.5435 g Substanz gaben 0.3447 g $\text{Pt} + \text{Gd}_2\text{SO}_4$, wovon 0.1359 g Pt.

Berechnet für $\text{GdCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Gd	156	20.03	19.98 %
Pt	194.8	25.01	25.00 „
Cl_4	248.2	31.86	— „
$10\text{H}_2\text{O}$	180	23.10	— „
	779.0	100.00.	
$\text{Pt} + \text{Gd}_2\text{SO}_4$	63.52	63.42 „

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwebten in einer Mischung von Bromoform und Benzol mit spezifischem Gewicht 2.719.
 Molekularvolumen: 286.5.

Gadoliniumchlorid, $\text{GdCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus der gemischten Lösung beider Salze (AuCl_3 überschüssig) bei starker Konzentration in schön ausgebildeten gelben Tafeln. Das Salz verliert H_2O über Schwefelsäure.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.7898 g Substanz gaben 0.5258 g $\text{Au} + \text{Gd}_2\text{SO}_4$, davon 0.2054 g Au.

Berechnet für $\text{GdCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Gd	156	20.91	21.10 %
Au	197.2	26.44	26.00 „
Cl_3	212.7	28.52	— „
$10\text{H}_2\text{O}$	180	24.13	— „
	745.9	100.00.	
$\text{Au} + \text{Gd}_2\text{SO}_4$	66.66	66.57 „

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol, spez. Gew.. . 2.707.
 " " sanken " " " " " " " " . . 2.704.
 Durchschnittszahl: 2.706.
 Molekularvolumen: 275.7.

Gadoliniumplatocyanür, $2\text{Gd}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$, wurde erhalten durch doppelte Dekomposition berechneter Mengen Gadoliniumsulfat und Baryumplatocyanür und Konzentrierung über Schwefelsäure der filtrierten Lösung.

Prachtvolle, kirschrote, teils lange und spitze, teils tafelförmig abgeplattete, rhombische Krystalle, welche auf den Prismen- und Pyramidenflächen einen lebhaften, grünen Metallglanz besitzen. Das Salz ist mit den entsprechenden Yttrium- und Erbiumverbindungen völlig isomorph. Da die Verschiedenheiten der Winkelwerte einerseits des Gadoliniums, andererseits des Yttriums sehr geringfügig und die Schwankungen der einzelnen Messungen oft größer sind, habe ich hier, wie bei einigen anderen späteren Salzen, die Konstanten nicht berechnet, sondern teile nur die entsprechenden Winkelwerte der resp. Yttriumverbindungen mit, wie sie aus den eingehenden Untersuchungen des Herrn Dr. H. TOPSÖE hervorgehen.¹

Krystallsystem: rhombisch.

Die Mittelwerte der Messungen sind:

	Anzahl der Krystalle:	Kanten:	Beobachtet: $\text{Y}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} + 21\text{H}_2\text{O}$: (TOPSÖE)	
$110 : \bar{1}10$	7	8	$83^\circ 27'$	$83^\circ 28'$
$110 : 1\bar{1}0$	6	8	$96^\circ 27'$	$96^\circ 32'$
$001 : 110$	17	20	$88^\circ 24' - 91^\circ 40'$	$90^\circ 0'$
$\{001 : 221$	2	2	$61^\circ 44'$	$61^\circ 36'$
$\{110 : 221$	4	4	$28^\circ 36'$	$23^\circ 24'$

Die Flächen der Basis spiegeln außerordentlich gut, die übrigen gewöhnlich ziemlich schlecht.

Die optische Orientierung ist dieselbe wie bei der Yttriumverbindung; der scheinbare Axenwinkel in der Luft beträgt ca. 27° .

Die Krystalle sind nicht so gut wie die Yttrium- und Erbiumverbindungen in der Luft haltbar, sondern wittern allmählich, besonders längs der ausgezeichneten Teilbarkeit parallel der Basis, und werden dabei gelb.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.6370 g Substanz gaben 0.4941 g $\text{Pt} + \text{Gd}_2.3\text{SO}_4$, davon 0.2426 g Pt.

¹ *Bihang t. k. Svenska Vet. Akad. Handlingar* (Nov. 1873) Bd. 2, Nr. 5.

Berechnet für $2\text{Gd}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ in %:

Gd ₂	312	20.36	20.53 %
Pt ₃	584.4	38.14	38.08 „
(CN) ₂	312	20.36	— „
18H ₂ O	324	21.24	— „
	1532.4	100.00.	
Pt + Gd ₂ SO ₄	77.29	77.57 „

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol mit spez. Gew. 2.565.

„ „ sanken „ „ „ „ „ „ „ 2.561.

Durchschnittszahl: 2.563.

Molekularvolumen: 597.9.

Wie schon gesagt, ist dieses Salz völlig isomorph mit den entsprechenden Yttrium- und Erbiumsalzen; die prachtvolle rote Farbe und der grüne Metallglanz sind allen diesen Verbindungen eigen. Die Platocyanüren der Ceriummetalle (denen sich Samarium anschliesst) sind dagegen gelb mit einem blauen Metallglanz und krystallisieren monoklinisch. Das Gadolinium gehört also der Yttriumgruppe an. Jedoch ist der Wassergehalt der Gadoliniumverbindung nicht derjenige der Yttrium- und Erbiumsalze, $21\text{H}_2\text{O}$, sondern gleich demjenigen der Ceriummetalle, $18\text{H}_2\text{O}$.

Gadoliniumnitrate:

1. $\text{Gd}.3\text{NO}_3 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wird über Schwefelsäure oder bei freiwilliger Abdunstung in der Luft als grofse, leichtlösliche, asymmetrische Krystalle erhalten.

Analysen des geprefsten Salzes:

- I. 0.5237 g Substanz gaben nach vorsichtigem Erhitzen 0.2053 g Gd_2O_3 .
 II. 0.7903 g „ „ 0.3082 g Gd_2O_3 .

Berechnet für			Erhalten:	
$\text{Gd}.3\text{NO}_3 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Gd	156	33.99	33.97	33.80 %
3NO ₃	186	40.52	—	— „
6 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	117	25.49	—	— „
	459	100.00.		

Die Formel $\text{Gd}.3\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ fordert 34.67 % Gd,

„ „ $\text{Gd}.3\text{NO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ „ 33.33 „ Gd.

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol, spez. Gew. . 2.335.

„ „ sanken „ „ „ „ „ „ „ 2.329.

Durchschnittszahl: 2.332.

Molekularvolumen: 196.8.

2. $\text{Gd.3NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert aus konz. Salpetersäure in sehr schön ausgebildeten Prismen von monosymmetrischem Aussehen, welche in der Luft allmählich matt werden und daher zum Messen nicht geeignet sind.

Analysen des geprefsten Salzes:

- I. 0.2338 g Substanz gaben 0.0967 g Gd_2O_3
 II. 0.2570 g „ „ 0.1066 g Gd_2O_3
 III. 0.6030 g „ „ 99.8 ccm NO, Temp. = 20°, Barom. = 765 mm.

Berechnet für			Erhalten:		
$\text{Gd.3NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.	III.
Gd	156	36.11	35.85	35.95	— %
3NO_3	186	43.06	—	—	42.81 „
$5\text{H}_2\text{O}$	90	20.83	—	—	—
	432	100.00.			

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol, spez. Gew. . . 2.409.
 „ „ sanken „ „ „ „ „ „ „ 2.403.
 Durchschnittszahl: 2.406.
 Molekularvolumen: 179.5.¹

Gadoliniumammoniumnitrat war aus einer Lösung, welche die resp. Nitate im Verhältnis $1\text{Gd.3NO}_3 : 2\text{H}_4\text{NNO}_3$ nur aus beinahe erstarrter Lösung über Schwefelsäure als lange, haarfeine, äußerst deliquiscente Nadeln erhalten. Dies steht damit im völligen Einklange, daß Gadolinium mit den Yttriummetallen bei den Ammo-

¹ Da es nicht ohne Interesse zu sein schien, behufs größerer Sicherstellung obiger Formel auch das entsprechende Nitrat eines anderen der angrenzenden Elemente zu untersuchen, habe ich das Yttriumnitrat aus konz. Salpetersäure konzentriert und analysiert. Die Krystalle, welche viel größer waren als die des Gadoliniumnitrats, ergaben folgendes Analysenresultat:

Berechnet für			Erhalten:			
$\text{Y.3NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.	III.	IV.
Y	89	24.38	24.51	25.15	—	— %
3NO_3	186	50.96	—	50.79	51.17	50.67 „
$5\text{H}_2\text{O}$	90	24.66	—	—	—	—
	365	100.00.				

Die Analysen III und IV sind wie gewöhnliche Stickstoffbestimmungen ausgeführt; die Salpetersäurebestimmung II, wie die obige, nach der Methode von SCHULZE und TIEMANN.

niumdoppelnitratkrystallisationen in den ersten Mutterlaugen bleiben, während Lanthan, Cer, Praseodym u. s. w. auskrystallisieren.

Gadoliniumsulfat, $Gd_2 \cdot 3SO_4 + 8H_2O$, wurde als sehr kleine, glänzende Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade erhalten. Auch eine gesättigte Lösung giebt auf dem Wasserbade dieses Salz; ein Sulfat mit kleinerem Wassergehalt war auf diese Weise nicht zu erhalten (siehe Analyse III).

Krystallsystem: monoklinisch, völlig isomorph mit Yttriumsulfat, $Y_2 \cdot 3SO_4 + 8H_2O$.

Die Flächen waren sehr oft gestreift, besonders zeichnete sich die Zone $111 : \bar{2}11$ durch eine Unmenge kleiner Flächen aus.

Die Messungen, an einer großen Anzahl kleiner Krystalle ausgeführt, ergaben folgende Durchschnittszahlen der brauchbaren Werte:

	Anzahl der		Beobachtet:	$Y_2 \cdot 3SO_4 + 8H_2O$: (Topsöe)
	Krystalle:	Kanten:		
$100 : 101$	7	7	$37^\circ 39'$	$37^\circ 32.5'$
$001 : 101$	8	11	$24^\circ 19'$	$23^\circ 47.5'$
$\bar{1}00 : \bar{1}01$	3	3	$77^\circ 27'$	$78^\circ 15'$
$001 : \bar{1}01$	6	7	$40^\circ 37'$	$40^\circ 25.5'$
$101 : \bar{1}01$	2	2	$64^\circ 18'$	$64^\circ 13'$
$101 : 111$	5	10	$50^\circ 54'$	$50^\circ 56'$
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	2	2	$77^\circ 41'$	$78^\circ 8'$
$100 : 111$	3	3	60°	$60^\circ 1'$
$\bar{1}00 : \bar{2}11$	3	3	$66^\circ 50'$	$66^\circ 52'$
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	7	7	$35^\circ 9'$	$35^\circ 16'$
$111 : 2\bar{1}\bar{1}$	2	2	$46^\circ 49'$	$47^\circ 13'$
$\bar{2}11 : 21\bar{1}$	1	1	$70^\circ 17'$	$69^\circ 0'$
$\bar{2}11 : \bar{2}11$	1	2	$109^\circ 28'$	$111^\circ 0'$
$\bar{1}01 : 111$	1	2	$74^\circ 24'$	$74^\circ 5'$

Analysen des geprefsten Salzes:

- I. 0.6188 g Substanz gaben bei 130° 0.4981 g wasserfreies Sulfat.
 II. 0.6083 g „ „ „ 130° 0.4899 g „ „ „
 III. 0.4190 g „ „ „ 130° 0.3367 g „ „ „

Berechnet für			Erhalten:		
$Gd_2 \cdot 3SO_4 + 8H_2O$ in %:			I.	II.	III.
Gd_2O_3	360	48.39	—	—	— %
$3SO_4$	240	32.26	—	—	— „
$8H_2O$	144	19.35	19.51	19.46	19.64 „
	744	100.00			

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- I. 1.4244 g Substanz gaben bei 14.6° durch Wägung in Benzol spezifisches Gewicht 3.007

II. 1.2940 g Substanz gaben bei 14° 2 durch Wägung in Benzol, spezifisches Gewicht 3.015.

Durchschnittszahl: 3.010.

Molekularvolumen: 247.2.

Wasserfreies Gadoliniumsulfat, $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

Zusammensetzung in %:

Gd_2O_3	360	60.00
3SO_3	240	40.00
	600	100.00.

Spezifische Gewichtsbestimmung:

0.9886 g Substanz ergaben bei 14° 6, spez. Gew. 4.139.

Molekularvolumen: 145.0.

Löslichkeitsbestimmungen des Sulfats wurden so ausgeführt, daß kleine Portionen des wasserfreien Salzes unter Umrührung in Wasser gelöst wurden, und die Lösung dann 4—5 Stunden lang in einem Wasserbade mit der betreffenden Temperatur durch eine Motorvorrichtung geschüttelt wurde. Das Material der Löslichkeitsbestimmungen war nicht dasselbe wie in den dargestellten Salzen, sondern enthielt eine Spur Samarium, jedoch dürfte dieses auf die Löslichkeit kaum einwirken.

1. Temp. 0°. 30 ccm der Lösung, Gewicht 31.252 g, gaben 1.1975 g wasserfreies Sulfat. 100 Teile H_2O lösen 3.98 Teile $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

2. Temp. 9.3°—10.6°. 30 ccm der Lösung, Gewicht 30.997 g, gaben 0.9994 g wasserfreies Sulfat. 100 Teile H_2O lösen 3.33 Teile $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

3. Temp. 14.0°. 30 ccm der Lösung, Gewicht 30.744 g, gaben 0.8367 g wasserfreies Sulfat. 100 Teile H_2O lösen 2.80 Teile $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

4. Temp. 25.0°. 30 ccm der Lösung, Gewicht 30.714 g, gaben 0.7192 g wasserfreies Sulfat. 100 Teile H_2O lösen 2.40 Teile $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

5. Temp. 34.4°. 30 ccm der Lösung, Gewicht 30.788 g, gaben 0.6791 g wasserfreies Sulfat. 100 Teile H_2O lösen 2.26 Teile $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

Bei der graphischen Darstellung dieser Ergebnisse zeigt sich, daß die Löslichkeit bei der Temperatur 9° 3—10° 6 viel größer ist, als man es nach den anderen Zahlen hätte erwarten können, was sehr wahrscheinlich auf das Vorhandensein eines Sulfats mit verschiedenem Wassergehalte beruht.

Gadoliniumkaliumsulfat, $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, wurde auf dem Wasserbade aus einer Lösung, die $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ enthielt, als 0.5 mm große, deutlich ausgebildete Krystalle gewonnen.

Analyse des geprefsten Salzes:

1.1072 g Substanz gaben nach Erhitzung auf 207°

0.0486 g W_2O ab. Es wurde weiter 0.4926 g Gd_2O_3 und 0.2410 g K_2SO_4 erhalten.

Berechnet für $\text{Gd}_2.3\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Gd_2O_3	360	44.43	44.49 %
3SO_4	240	29.62	— „
K_2SO_4	174.3	21.51	21.77 „
$2\text{H}_2\text{O}$	36	4.44	4.39 „
	810.3	100.00.	

Spezifische Gewichtsbestimmung:

I. 1.0888 g Substanz gaben bei 16.0° spez. Gew. 3.505.

II. 1.1077 g „ „ „ 16.0° „ „ 3.500.

Durchschnittszahl: 3.503.

Molekularvolumen: 231.4.

Löslichkeit in gesättigter Kaliumlösung.

100 cm gesättigte Kaliumsulfatlösung enthalten nach meinen Bestimmungen 0.87—0.77 g Gd_2O_3 ; nach BETTENDORFF als Mittel dreier Versuche 0.77 g Gd_2O_3 .

Gadoliniumselenate:

1. $\text{Gd}_2.3\text{SeO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure in grossen, wasserhellen Prismen. Das Salz ist isomorph mit den Yttrium- und Erbiumselenaten, deren Formel von CLEVE¹ $\text{R}_2.3\text{SeO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ geschrieben ist. Ein Wassergehalt von $10\text{H}_2\text{O}$ steht indes mit seinen Analysenergebnissen entschieden besser im Einklang.

Dieses Salz wittert, besonders in der Wärme, sehr schnell, weshalb die krystallographische Messung ziemlich schwer ist, obgleich die Flächen anfangs ganz vorzügliche Bilder geben.

Krystallsystem: rhombisch.

Die Krystalle sind von (100), (230), $5\bar{3}3$, $5\bar{3}\bar{3}$ und 133, $1\bar{3}\bar{3}$ begrenzt, und haben also ein monoklinisches Aussehen.

Die Messungen an fünf Krystallen gaben folgende Mittelwerte:

	Anzahl der		$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$:	
	Krystalle:	Kanten:	Beobachtet:	(TOPSÖE)
100 : 230	4	6	58° 8'	58° 2'.5
230 : $2\bar{3}0$	4	7	63° 29'	63° 55'
230 : 230	3	4	116° 36'.5	116° 5'
230 : $5\bar{3}3$	1	1	51° 28'	51° 22'
133 : $1\bar{3}\bar{3}$	1	1	53° 59'	54° 0'
133 : 230	1	1	71° 38'	71° 56'

¹ Bihang t. Kongl. Svenska Vet. Akad. Handlingar (1874) Bd. 2 Nr. 2, S. 8.

Analysen des geprefsten Salzes:

- I. 0.6701 g Substanz gaben beim Erhitzen auf mehr dann 300° einen Verlust von 0.1385 g und, durch nachfolgendes heftiges Glühen 0.2610 g Gd_2O_3 .
 II. 0.5206 g Substanz gaben auf dieselbe Weise 0.1066 g Verlust und 0.2021 g Gd_2O_3 .
 III. 1.6031 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0.3224 g.

Berechnet für			Erhalten:		
$Gd_2.3SeO_4 + 10H_2O$ in %:			I.	II.	III.
Gd_2O_3	360	39.07	38.95	38.82	— %
$3SeO_3$	381.3	41.39	—	—	—
$10H_2O$	180	19.54	[20.67]	[20.48]	20.11 „
	921.3	100.00.			

Die Ursache der hohen Werte der Wasserbestimmungen I und II ist sehr wahrscheinlich in zu starker Erhitzung zu suchen.

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- I. 0.5910 g Substanz gaben bei 14.5° spez. Gew. 3.034.
 II. 0.81641 g „ „ „ 15.5° „ „ 3.062.

Durchschnittszahl: 3.048.

Molekularvolumen: 302.3.

2. $Gd_2.3SeO_4 + 8H_2O$ wurde auf dem Wasserbade als grofse, schöne, etwas perlmutterglänzende Krystalle erhalten.

Das Salz ist mit dem Yttriumsulfat, $Y_2.3SO_4 + 8H_2O$, völlig isomorph. Die Flächen spiegelten nicht gut.

Die Messungen an drei Krystallen gaben:

	Anzahl der		$Y_2.3SO_4 + 8H_2O$:	
	Krystalle:	Kanten:	Beobachtet:	(Topsöe)
$\{100 : 001$	1	1	61° 36'	61° 20'
$\{100 : 101$	3	3	77° 44'	78° 15'
$\{101 : 001$	3	4	40° 6'	40° 25'
$\{100 : 111$	1	1	95° 26'	95° 17'
$\{100 : \bar{1}11$	1	1	84° 38'	84° 43'
$\{100 : 211$	1	1	67° 22'	66° 52'
$\{\bar{1}11 : 211$	1	1	17° 22'	17° 51'

Analysen des geprefsten Salzes:

- 0.9127 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 230° einen Verlust von 0.1477 g H_2O .
 1.9185 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 240° einen Verlust von 0.3116 g H_2O .

Berechnet für			Erhalten:	
$\text{Gd}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Gd_2O_3	360	40.66	—	—
3SeO_3	381.3	43.07	—	—
$8\text{H}_2\text{O}$	144	16.27	16.18	16.25 %
	885.3	100.00.		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- I. 1.7716 g Substanz gaben bei 14.9° spez. Gew. 3.302.
 II. 1.8289 g „ „ „ 15.2° „ „ 3.316.
 Durchschnittszahl: 3.309.
 Molekularvolumen: 267.5.

Wasserfreies Gadoliniumselenat, $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SeO}_4$, wird erhalten, wenn man die vorigen Selenate zu etwa 130° erhitzt.

Analysen:

- I. 1.2782 g wasserfreie Substanz wurden in konz. HCl gelöst und aus der Lösung durch Einleiten von SO_2 0.3989 g Se gefällt. Das Filtrat gab 0.6105 g Gd_2O_3 . — Die Fällung dürfte nicht ganz vollständig gewesen sein.
 II. 0.7650 g wasserfreie Substanz gaben 0.2457 g Se und 0.3657 g Gd_2O_3 .

Berechnet für			Erhalten:	
$\text{Gd}_2\cdot 3\text{SeO}_4$ in %:			I.	II.
Gd_2O_3	360	48.56	47.76	47.80 %
3SeO_3	381.3	51.44	[50.15]	51.61 „
	741.3	100.00.		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- 1.0753 g Substanz gaben bei 14.7° spez. Gew. 4.175.
 Molekularvolumen: 177.5.

Gadoliniumkaliumselenat, $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 3\text{K}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, wurde auf dem Wasserbade als mikroskopische, feine, im Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln erhalten.

Analyse des gepreßten Salzes:

1.5380 g Substanz gaben beim Erhitzen zu 200° 0.0725 g H_2O ab; es wurde noch 0.4877 g Se und 0.3844 g Gd_2O_3 erhalten.

Das Oxyd, durch Glühung des Oxalatniederschlags gewonnen, war nicht ganz frei von Se, was die korrespondierenden Abweichungen in dem Gehalte an Gd und Se erklären kann.

Berechnet für $\text{Gd}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 3\text{K}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:	
Gd_2O_3	360	24.36	24.99 %	
6SeO_3	762.6	51.61	50.95 „	
$3\text{K}_2\text{O}$	282.9	19.15	— „	
$4\text{H}_2\text{O}$	72	4.88	4.71 „	
	1477.5	100.00.		

Saures Gadoliniumselenit, $\text{Gd}_2 \cdot 3\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ($=\text{GdH} \cdot 2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$), wurde durch Fällen einer Lösung von Gd. $3\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ erhalten, wobei der gebildete amorphe Niederschlag allmählich in kleine, sphärisch aggregierte Nadeln überging.

Analysen des gepressten Salzes:

I. 0.6142 g Substanz gaben bei 110° 0.0581 g H_2O ab; es wurde weiter 0.2101 g Se und von

II. 0.9800 g Substanz 0.2392 g Gd_2O_3 erhalten.

Berechnet für			Erhalten:	
$\text{Gd}_2 \cdot 3\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Gd_2O_3	360	38.69	—	38.94 %
4SeO_2	444.4	47.77	48.05	—
$2\text{H}_2\text{O}$	36	3.87	—	—
$5\text{H}_2\text{O}$	90	9.67	9.46	—
	930.4	100.00.		

Gadoliniumhyposulfat. Aus einer Lösung, welche von Gadoliniumsulfat und Baryumhyposulfat gewonnen wurde, setzten sich sehr kleine Krystalle ab, welche sich als Gadoliniumsulfat erwiesen — vermutlich durch Zersetzung der Lösung gebildet. Erst bei sehr starker Konzentration über Schwefelsäure erstarrte die ganze Lösung zu einer strahlkrystallinischen Masse, die äußerst deliqueszent und nicht zu analysieren war.

Gadoliniumäthylsulfat, $\text{Gd} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$. Durch doppelte Zersetzung von Gadoliniumsulfat und Baryumäthylsulfat erhalten. Luftbeständige Krystalle, die über Schwefelsäure verwittern. Beim Erhitzen auf 115° verliert das Salz $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 6\text{H}_2\text{O}$. (Berechnet: 35.50 %, erhalten 35.90 und 35.35 %.)

Krystallsystem: Hexagonal, $a:c=1:0.5014$.

Beobachtete Formen: $(10\bar{1}0)$. $(10\bar{1}1)$. $(11\bar{2}1)$. $11\bar{2}0$.

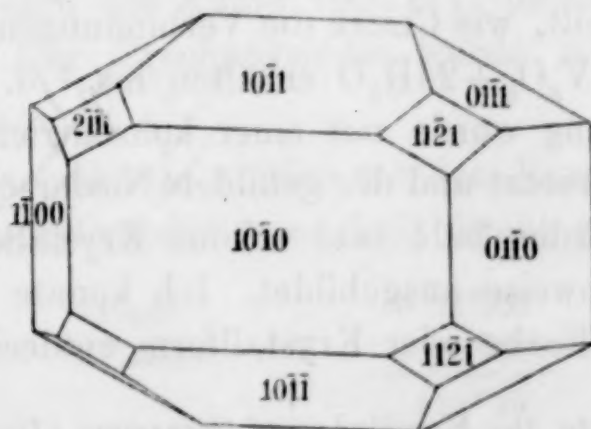


Fig. 1.

Die Krystalle sind einige Millimeter grofse, durchsichtige, abgerundete Tafeln, mit zwei parallelen Prismaflächen dominierend (Fig. 1). Die Flächen sind sehr glänzend und geben recht gute Bilder. Die Krystalle haben die Eigentümlichkeit in vier Zonen (mindestens nahezu) hexagonal aufzutreten, weshalb die optische Untersuchung über die richtige Orientierung entscheiden mufste.

Optisches Verhältnis: einaxig, Doppelbrechung negativ.

Die Messungen an 3 Krystallen ergaben als Mittelwerte:

	Anzahl der		Beobachtet:	Berech. unter Annahme	
	Krystalle:	Kanten:		Berechnet:	$a : c = 2 : 1$.
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}0$	1	6	$59^{\circ} 54' - 60^{\circ}$	$60^{\circ} 0'$	$60^{\circ} 0'$
$10\bar{1}0 : 11\bar{2}0$	2	4	$30^{\circ} 0'$	$30^{\circ} 0'$	$30^{\circ} 0'$
$^{*}10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	3	6	$75^{\circ} 28'$	—	$75^{\circ} 31'$
$10\bar{1}0 : 11\bar{2}1$	3	5	$51^{\circ} 57'$	$52^{\circ} 8'$	$52^{\circ} 14'$
$10\bar{1}1 : 11\bar{2}1$	3	5	$23^{\circ} 30'$	$23^{\circ} 20'$	$23^{\circ} 17'$
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	2	3	$29^{\circ} 12'$	$29^{\circ} 4'$	$28^{\circ} 57'$
$10\bar{1}0 : 10\bar{1}1$	1	2	$59^{\circ} 52'$	$59^{\circ} 52'.5$	$60^{\circ} 0'$

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.7797 g Substanz gaben 0.3384 g $Gd_2.3SO_4$.

II. 0.7418 g Substanz gaben 0.3223 g $Gd_2.3SO_4$.

	Berechnet für		Erhalten:	
	$Gd.3C_2H_5SO_4$ in %:		I.	II.
Gd	156	22.51	22.57	22.59%
$3C_2H_5SO_4$	375	54.11	—	—
$9H_2O$	162	23.38	—	—
	693	100.00		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol spez. Gew. 1.926.

„ „ sanken „ „ „ „ „ „ 1.920.

Durchschnittszahl: 1.923.

Molekularvolumen: 360.4.

Gadoliniumvanadat, $Gd_2O_3.5V_2O_5 + 26H_2O$, wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie CLEVE die Verbindungen $Sm_2O_3.5V_2O_5 + 28H_2O$ und $Sm_2O_3.5V_2O_5 + 24H_2O$ erhalten hat,¹ d. h. eine neutrale Gadoliniumnitratlösung wurde mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbivanadat versetzt und der gebildete Niederschlag wegfiltriert. Aus dem Filtrat wurden bald sehr schöne Krystalle erhalten, teils einzeln, teils gruppenweise ausgebildet. Ich konnte aber keine Verschiedenheit in der Farbe oder Krystallform entdecken, welche den

¹ CLEVE, Contrib. to the Knowledge of Samarium (*Upsala Vet. Soc. Act.* 1885, S. 30).

beiden Samariumsalzen entsprechen könnte. — Beim längeren Stehen werden die Lösungen zersetzt.

Krystallsystem: triklinisch. $a:b:c = 1.7083:1:0.9894$.

$\alpha = 84^\circ 51'$, $\beta = 94^\circ 51'$, $\gamma = 82^\circ 13'.5$.

$001:010 = 95^\circ 53'$, $001:100 = 84^\circ 23'$, $010:100 = 98^\circ 16'.5$.

Beobachtete Formen: (100). (010). (001). (111). ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). ($\bar{1}\bar{1}1$). ($\bar{1}1\bar{1}$). ($\bar{1}01$).

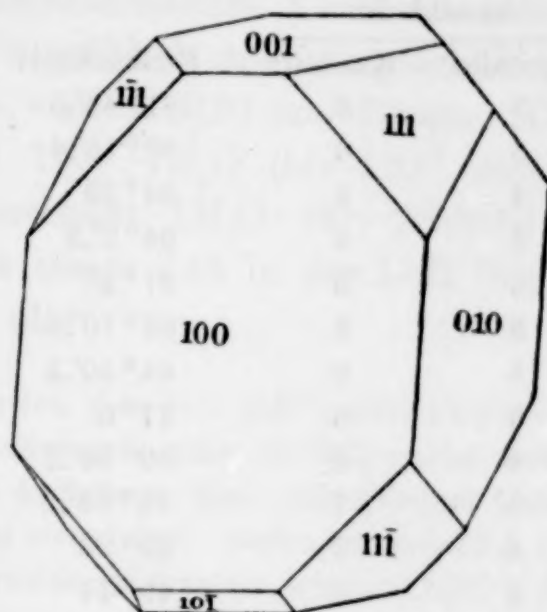


Fig. 2.

Die Krystalle sind gelbrote Prismen mit (100) vorherrschend, entweder etwa wie die Figur ausgebildet oder lang und dünn prismatisch, von (100), (010) und ($\bar{1}01$) begrenzt. (Fig. 2.)

Die Flächen sind sehr glänzend und geben ganz vorzügliche Spiegelbilder. Die einzelnen Messungen variieren sehr wenig.

Teilbarkeit nicht ausgesprochen.

Optisches Verhältnis: Plan der optischen Axen gegen (100) ca. 46° , gegen ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 15° (gegen $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ $57-58^\circ$) geneigt. Die spitze Bissektrix liegt beinahe in der (100) Ebene und bildet einen Winkel von 6° gegen die Kante $100:\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, einen Winkel von 49° gegen $100:010$. Der Brechungsindex wurde mit dem Mikroskop als 1.74 befunden.

Die wahren Axenwinkeln wurden mit dem KLEIN'schen Universal-drehapparat in Methylenjodid ($n=1.747$) direkt gemessen:

$$\begin{array}{rcl} 2V_{\text{spitz}} & . & . & . & = 83^\circ 30' \\ 2V_{\text{stumpf}} & . & . & . & = 96^\circ 25' \\ & & & & \hline & & & & 179^\circ 55' \end{array}$$

Axendispersion $\rho > v$.

In der Richtung der spitzen Bissektrix war kein Pleochroismus wahrnehmbar, ziemlich stark aber längs der stumpfen B: der Strahl mit Schwingungsrichtung \parallel Axenebene erschien orangegelb, derjenige mit Schwingungsrichtung \perp Axenebene dagegen citronengelb.

Die Mittelwerte von Messungen an fünf Krystallen sind:

	Anzahl der		Beobachtet:	Berechnet:
	Krystalle:	Kanten:		
{ *100:010	5	8	81° 43'.5	—
{ 100:010	5	8	98° 16'.4	98° 16'.5
{ 100:001	4	6	84° 29'	84° 22'.7
{ 100:101	3	6	64° 3'.3	64° 3'.1
{ 001:101	3	5	31° 27'	31° 34'.1
{ 100:111	5	8	68° 10'.6	68° 6'.2
{ *100:111	5	6	64° 50'.5	—
{ 111:111	3	5	47° 0'	47° 3'.3
{ *100:111	4	8	60° 36'.2	—
{ 100:111	4	7	76° 53'.2	76° 52'.2
{ 111:111	4	7	42° 28'	42° 31'.6
{ *010:111	3	3	45° 14'	—
{ 010:111	2	3	55° 45'	55° 49'.5
{ 111:111	3	3	79° 0'.6	78° 56'.5
{ *010:111	4	7	48° 34'.7	—
{ 010:111	4	6	47° 28'.9	47° 30'.5
{ 101:111	4	7	42° 20'.6	42° 23'.1
{ 101:111	4	6	41° 38'	41° 31'.6

Analyse:

0.5603 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° 0.0993 g H₂O ab und bei schwacher Rotglut noch 0.0516 g, zusammen 0.1509 g H₂O. Die wasserfreie Substanz wurde in HCl gelöst und mit SO₂ reduziert. Durch Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Oxalats wurde 0.1110 g Gd₂O₃ erhalten. Nach Abdunsten des Filtrats und vorsichtigem Wegglühen der überschüssigen Oxalsäure wurde der Rückstand mit HNO₃ oxydiert und dann als V₂O₅ gewogen. Aus dem V₂O₅, 0.2984 g, wurde mit H₃N 0.0068 g Gd₂O₃ abgeschieden, also durch die Analyse im Ganzen 0.1178 g Gd₂O₃ und 0.2916 g V₂O₅ erhalten.

Berechnet für Gd ₂ O ₃ .5V ₂ O ₅ + 26H ₂ O in %:			Erhalten:
Gd ₂ O ₃	360	20.69	21.02 %
5V ₂ O ₅	912	52.41	52.04 „
26H ₂ O	468	26.90	26.93 „
	1740	100.00	

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol spez. Gew. 2.661.

„ „ sanken „ „ „ „ „ 2.659.

Molekularvolumen: 654.1.

Gadoliniumkarbonate:

1. Basisches Karbonat $\text{Gd} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}_3 \end{Bmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100° getrocknet).

Leitet man CO_2 in kaltes Wasser ein, worin sich Gadoliniumhydroxyd aufgeschlämmt befindet, wird, selbst bei sehr andauerndem Einleiten kein krystallinisches Karbonat erhalten, in der Wärme aber bilden sich allmählich mikroskopisch kleine, nicht zusammenhängende Nadeln von ca. 0.01 mm Länge. Das eben ausgepresste Salz verliert bei 100° $1\text{H}_2\text{O}$ (bei 120° nichts mehr). (Erhalten: 3.48% H_2O , berechnet $1\text{H}_2\text{O}$ für $2\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3.50\%$; eine Substanz, die einige Zeit in der Luft liegen geblieben war, gab nur 2.16% H_2O ab.)

Analysen des bei 100° getrockneten Salzes:

- I. 0.4621 g Substanz wurden in HCl gelöst und die dabei gebildete CO_2 mit einem Luftstrom über wasserfreiem CuSO_4 und CaCl_2 in einen Kaliapparat eingeleitet. Gefunden 0.0825 g CO_2 . Durch Glühung des nachher erhaltenen Oxalats wurde 0.3337 g Gd_2O_3 erhalten.
- II. 0.3330 g Substanz gaben in derselben Weise 0.0556 g CO_2 und 0.2353 g Gd_2O_3 .

Berechnet für			Erhalten:	
$\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Gd_2O_3	360	72.58	72.21	72.22%
2CO_2	88	17.74	17.85	17.07 „
$3\text{H}_2\text{O}$	48	9.68	—	—
	496	100.00		

2. Neutrales Karbonat, $\text{Gd}_23\text{CO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$. (?)

Wenn man das Einleiten von CO_2 längere Zeit hindurch fortsetzt, bemerkt man im Mikroskope, wie die feinen Nadeln des basischen Karbonats allmählich in viel gröfsere (0.07 mm) ovale Krystallindividuen übergehen, bis zuletzt (nach z. B. 12 tägigem Stehen) die kleinen Nadeln fast vollständig verschwinden. Während das vorige Salz bei 100° konstantes Gewicht sehr schnell erhält, konnte ich solches selbst nach 3 Tagen mit diesen Krystallen nicht erhalten (eine Probe hatte dabei 23.30% H_2O , die andere 25.67% H_2O abgegeben).

Analysen des gepressten Salzes:

- I. 0.6263 g Substanz gaben durch direktes Glühen 0.3091 g Gd_2O_3 .
- II. 0.7555 g Substanz gaben 0.1189 g CO_2 und als Oxalat gefällt 0.3752 g Gd_2O_3 .

Berechnet für			Erhalten:	
$\text{Gd}_2\cdot 3\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Gd_2O_3	360	49.59	49.35	49.66 %
3CO_2	132	18.18	—	[15.74] „
$13\text{H}_2\text{O}$	234	32.23	—	—
	726	100.00		

Bei der Kohlensäurebestimmung erhielt ich einen Verlust; ob die viel zu niedrige Zahl hierdurch verursacht wird, oder ob das Karbonat noch nicht ganz neutral geworden war, wage ich nicht zu beurteilen. Doch dürfte in diesem Falle der Oxydgehalt wahrscheinlich höher sein. Die Molekularquotienten für Gd_2O_3 und CO_2 verhalten sich hier wie 1 : 2.6.

Die Zeit erlaubte es leider nicht, neue Substanzen herzustellen.

Gadoliniumoxalat, $\text{Gd}_2\cdot 3\text{C}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, ein feinkrystallinischer Niederschlag, welcher aus konzentrierter HNO_3 in größeren, anscheinend monoklinischen Krystallen kann erhalten werden.

Beim Erhitzen auf 110° verliert das Salz $6\text{H}_2\text{O}$ (berechnet 14.3 %, erhalten 14.1 % H_2O).

Analyse des an der Luft getrockneten Salzes:
1.1543 g Substanz gaben 0.5463 g Gd_2O_3 .

Berechnet für $\text{Gd}_2\cdot 3\text{C}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Gd_2O_3	360	47.62	47.33 %
$3\text{C}_2\text{O}_3$	216	28.57	—
$10\text{H}_2\text{O}$	180	23.81	—
	756	100.00	

Löslichkeitsbestimmungen des Oxalats wurden mit genauem Festhalten der von BRAUNER¹ beschriebenen Versuchsverhältnisse ausgeführt.

1. In Ammoniumoxalat:

1 g Ammoniumoxalat, gelöst in 38 g Wasser, hielt in Lösung 0.00083 g Gd_2O_3 . BRAUNER erhielt für eine Mischung von Yttrium und Gadolinium-Material die Zahl 0.00180 und für reine Yttererde 0.002562, was mit der gefundenen Löslichkeit des reinen Gadoliniumoxalats in guter Übereinstimmung steht.

2. In Normalschwefelsäure:

I. 100 ccm Normalschwefelsäure, mit Gadoliniumoxalat behandelt, erforderten 7.66 ccm Chamäleonlösung, wovon 1 ccm 0.010738 g Ammoniumoxalat entsprach, zur völligen Oxydation.

II. 100 ccm Schwefelsäure erforderten 7.42 ccm Chamäleonlösung.

¹ BOH. BRAUNER, Contrib. to the Chem. of Thorium; Comparative Research on the Oxalates of the Rare Earth (*Transactions of the Chem. Soc.* 1898, S. 951).

Erhalten:

I.	100 ccm Normalschwefelsäure zersetzen	0.1112 g $Gd_2.3C_2O_4$
II.	„ „ „ „	0.1078 g „

Durchschnittszahl: 0.1095 g $Gd_2.3C_2O_4$

Nach den von BRAUNER mitgeteilten Zahlen sollte Gadolinium demgemäß in Hinsicht der Schwerlöslichkeit des Oxalats zwischen Neodym (Löslichkeit 0.10034 g) und Praseodym (Löslichkeit 0.12327 g des entsprechenden Oxalats) zu stehen kommen.

Das Gadoliniumoxalat gehört also zu den in Säuren schwerlöslichsten Oxalaten der seltenen Erden.

Gadoliniumacetat, $Gd.3C_2H_3O_2 + 4H_2O$, wird aus der Lösung des Oxyds in Essigsäure in schwerlöslichen, wasserhellen, asymmetrischen Krystallen erhalten, deren Flächen sehr oft blättrig erscheinen, aber ziemlich gute Bilder geben.

Das Salz ist der entsprechenden Yttriumverbindung vollständig isomorph.

Krystalsystem: triklinisch.

Die Messungen ergaben folgende Mittelwerte:

	Anzahl der		$Y(C_2H_3O_2)_3 + 4H_2O$:	
	Krystalle:	Kanten:	Beobachtet:	(TorsöE)
$100 : 0\bar{1}0$	1	21	$73^\circ 10'$	$73^\circ 6'$
$100 : 010$	1	1	$106^\circ 49'$	$106^\circ 53'.5$
$100 : 110$	2	2	$61^\circ 23'$	$61^\circ 38'$
$010 : 110$	2	2	$45^\circ 12'$	$45^\circ 15'.5$
$100 : 001$	1	1	$74^\circ 27'$	$74^\circ 21'$
$100 : 101$	1	2	$40^\circ 47'$	$40^\circ 53'.5$
$001 : 101$	1	1	$33^\circ 53'$	$33^\circ 27'.5$
$0\bar{1}0 : 0\bar{1}1$	3	5	$53^\circ 5'$	$53^\circ 58'$
$001 : 0\bar{1}1$	3	5	$57^\circ 22'$	$57^\circ 32'$
$010 : 001$	3	3	$68^\circ 49'$	$68^\circ 30'$
$\bar{1}10 : \bar{1}11$	1	1	$54^\circ 42'$	$54^\circ 42'$
$001 : \bar{1}11$	1	1	$68^\circ 2'$	$67^\circ 48'$
$110 : 001$	1	1	$56^\circ 57'$	$57^\circ 30'$

Analysen des geprefsten Salzes:

0.5838 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 110° 0.1056 g H_2O ab,
und 0.2598 g Gd_2O_3 .

0.5556 g Substanz gaben 0.2480 g Gd_2O_3 .

Berechnet für			Erhalten:	
Gd.3C ₂ H ₃ O ₂ + 4H ₂ O in %:			I.	II.
Gd ₂ O ₃	360	44.44	44.50	44.64 %
3C ₄ H ₆ O ₃	306	37.78	—	—
8H ₂ O	144	17.78	18.09	—
	810	100.00.		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

Die Krystalle schwammen in Bromoform und Benzol, spez. Gew. 1.613.

„ „ sanken „ „ „ „ „ „ „ 1.609.

Durchschnittszahl: 1.611.

Molekularvolumen: $\frac{405}{1.611} = 251.4$.

Gadoliniumpropionat, Gd3C₃H₅O₂ + 3H₂O, wurde im Vakuum-exsiccator als eine Krystallrinde von 0.1—0.2 mm grossen rhombischen Schöpfchen erhalten.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.6096 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0.0771 g H₂O und gaben 0.2558 g Gd₂O₃.

II. 0.5949 g Substanz gaben 0.0738 g H₂O und 0.2501 g Gd₂O₃.

Berechnet für			Erhalten:	
Gd.3C ₃ H ₅ O ₂ + 3H ₂ O in %:			I.	II.
Gd ₂ O ₃	360	41.96	41.96	42.04 %
3C ₆ H ₁₀ O ₃	390	45.45	—	—
6H ₂ O	108	12.59	12.65	12.41
	858	100.00.		

Schlussfolgerungen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass sich das Gadolinium ganz entschieden den Yttriummetallen anschliesst, während es viel weniger den Ceritmetallen ähnelt. Die Salze weisen vollständige Analogie und Isomorphie mit denen des Yttriums auf. Besonders auffallend ist dies bei dem Platocyanür, welcher dem Yttriumtypus angehört; das entsprechende Samariumsalz ist im Gegenteil den in der Farbe und der Krystallform völlig abweichenden Platocyanüren der Ceritmetalle vollkommen ähnlich. Es wird also keine intermediäre Gruppe von Gadolinium und Samarium gebildet, wie man es bisweilen geglaubt.

Für dreiwertige Elemente besonders charakteristisch sind: die Platinachlorid- und Goldchloriddoppelsalze, das Kaliumdoppelsulfat,

das Selenit, das Äthylsulfat und das basische Karbonat des Gadoliniums.

Betreffs der Stellung des Gadoliniums im periodischen Systeme kann noch nichts mit Sicherheit ausgesprochen werden, in der 8. Horizontalreihe des MENDELEJEFF'schen Schemas wird es allerdings seinen Platz haben.

Obige chemische Untersuchungen sind von mir im Chemischen Institute, die krystallographischen Messungen im geologisch-mineralogischen Institute der hiesigen Universität ausgeführt.

Upsala, im August 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1899.

Über Rhodanatokobaltiake.

Von

JAN V. ZAWIDZKI.

Durch die eben erschienene Arbeit von A. WERNER¹ sehe ich mich veranlaßt, über die Bildung der Rhodanatokobaltiake folgende Beobachtung mitzuteilen, die ich bereits im Jahre 1895 im Laboratorium des Herrn Prof. WALDEN in Riga gemacht hatte. Durch Verlassen Rigas und später durch andere Arbeiten war ich verhindert, diese Salze näher zu untersuchen, und somit ist auch eine diesbezügliche Veröffentlichung unterblieben. Da nun aber bereits jene Verbindungen ein größeres Interesse erweckt haben, so wird vielleicht auch meine flüchtige Beobachtung nicht überflüssig sein.

Zur Darstellung der Rhodanatokobaltiake habe ich folgendermaßen verfahren: Es wurden 10 g CoCO_3 in heifser, verdünnter HCl gelöst, zu der neutralen Lösung 32 g NH_4CNS hinzugefügt und diese Lösung auf 200 ccm verdünnt.

Je 10 ccm dieser Lösung wurden in kleine DRECHSEL'sche Waschflaschen eingebracht, mit verschiedenen Mengen einer 20 % igen NH_3 -Lösung versetzt und durch dieses Gemisch Luft hindurchgesaugt.

Schon beim Zusatz von 0.6 ccm NH_3 -Lösung beobachtete man nach einem halbstündigen Durchlassen der Luft die Bildung eines grünen Niederschlages. Wurde aber die Menge des Ammoniaks auf 10 ccm erhöht, so bildete sich schon nach 10 Minuten ein reichlicher Niederschlag, bestehend aus dunkelgrünen, schön ausgebildeten, mehrere Millimeter langen Nadeln.

Dasselbe konnte auch in Krystallisierschalen beobachtet werden, die man mit dem Reaktionsgemische an der Luft stehen liefs.

¹ A. WERNER: „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen,“ *Z. anorg. Chem.* **22**, 91.

Die Oberfläche der Lösung bedeckte sich bald mit dunklen, fast schwarzen Nadeln, deren Zahl aber nach längerem Stehen (24 Stunden) allmählich abgenommen hatte in dem Maße, als die Lösung ärmer an NH_3 wurde. Deshalb erwies es sich vorteilhaft beim Oxydieren des Reaktionsgemisches mit der atmosphärischen Luft, dieselbe zuerst mit NH_3 zu sättigen.

Das auf solche Weise erhaltene krystallinische Rhodanatokobaltaminchlorid erwies sich sehr unbeständig. Es verliert sowohl an der Luft, wie in den meisten Lösungsmitteln Ammoniak, und wandelt sich allmählich in ein rötliches, amorphes Pulver um. In verdünnter Essigsäure löst es sich mit purpurroter Farbe; auf Zusatz von konz. HCl geht die Farbe ins Blaue, unter Abscheidung eines blauen Niederschlages.

Wenn man in dem ursprünglichen Reaktionsgemische das Kobaltchlorid durch Kobaltnitrat oder Kobaltsulfat ersetzte, so wurden unter denselben Bedingungen ebenfalls krystallinische Niederschläge von Kobaltiaken erhalten. Dieselben waren viel beständiger (besonders das Sulfat) als die Chlorverbindung, zersetzten sich aber an der Luft allmählich.

Wie gesagt, wurden diese Niederschläge damals weder analysiert, noch auf ihr chemisches Verhalten näher geprüft. Auch jetzt will ich auf die Untersuchung derselben keinen Anspruch machen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1899.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. III.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Anfangs dieses Jahres haben wir eine vorläufige kleine Untersuchung über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen veröffentlicht,¹ welche eine ganze Reihe von Fachgenossen veranlaßt hat, ebenfalls ihre Ansichten und Erfahrungen über den in Rede stehenden Gegenstand mitzuteilen. Unsere Angaben über die Möglichkeit, Schwefelsäure trotz der Gegenwart von Eisen als Baryumsulfat eisenfrei und quantitativ auszufällen, sind von allen Seiten bestätigt worden, weniger Anklang jedoch haben unsere Angaben über die Gröfse der durch Ferriionen verursachten Fehler und über die Verdienste der Ionentheorie bezüglich des Auffindens brauchbarer Methoden gefunden.

Was nun zunächst die Gröfse der Fehler anbetrifft, so verweisen wir einerseits auf unsere inzwischen erschienene² Richtigstellung der nicht zutreffenden diesbezüglichen Behauptungen LUNGE's, andererseits auf die in Folgendem mitgeteilten Thatsachen. Wir hatten weiter angegeben, dafs wir es der Ionentheorie zu danken hatten, wenn es uns gelungen war, ohne Mühe gleich mehrere Lösungen eines alten Problems zu finden, an dem sich schon eine grofse Zahl hervorragender Fachgenossen vergebens versucht hatten. Auch hiergegen glaubt LUNGE sich in einer soeben erschienenen Publikation³ wenden zu sollen. Er sagt, dafs man nach der

¹ Z. anorg. Chem. 19, 97—103.

² Z. anorg. Chem. 21, 73—78.

³ Z. anorg. Chem. 21, 194—200. Vergl. auch MEINEKE, Zeitschr. anal. Chem. 38, 211 Anm.

Meinung der von ihm darüber befragten Fachgenossen unsere Methoden auch nach vorionischen Anschauungen sehr gut hätte deuten und also auch ableiten können. Wertvoller wäre es gewesen, wenn die „Vor-Ioniker“ das auch gethan hätten, versucht haben sie es ja oft genug. Es genügt eben nicht, die Fällung des Eisens verhindernde Reagentien überhaupt anzuwenden, man muß die Bedingungen auch so wählen, daß die erwünschte Wirkung von vorn herein möglich ist. Die Gesetzmäßigkeiten der Ionentheorie gestatten aber ohne jedes Probieren diese Bedingungen im voraus zu bestimmen, wie wir es ja thatsächlich gethan haben. Die folgenden Seiten und weitere in der Entwicklung begriffene Arbeiten werden neue Belege dafür bringen, daß unsere Wertschätzung der Ionentheorie als Hilfsmittel für den Analytiker nicht so ganz ungerechtfertigt ist. Als Gegengewicht zu der Meinungsäußerung der „guten Ioniker“ in Zürich wollen wir hier einen Ausspruch des „Ober-Ionikers“ in Leipzig anführen. OSTWALD, der Reformator der analytischen Chemie, sagt in einem Referate über unsere Arbeit:¹ „Es wird zum Schlusse der Abhandlung mit Recht betont, daß durch Anwendung der Ionentheorie auf das vorliegende, fast als hoffnungslos angesehene analytische Problem sich alsbald zwei verschiedene Lösungen ergeben hätten, und daß ähnliche Erfolge überall vorauszusehen seien.“

Auf die weiteren Punkte der letzten Äußerungen LUNGE's einzugehen, verzichten wir. Er wiederholt im wesentlichen nur die grösstenteils auf Mißverständnisse zurückzuführenden Einwendungen gegen unsere erste Veröffentlichung. Wir haben unseren früheren Bemerkungen² hierüber nichts wesentliches hinzuzufügen, eine Verständigung dürfte bei der grossen Verschiedenheit des Standpunktes doch kaum erreicht werden. Der Fortsetzung einer sichtlich unfruchtbaren und zudem unerquicklichen Polemik ziehen wir die Mitteilung von Thatsachen vor, welche geeignet sein dürften, die so merkwürdige Verunreinigung des Baryumsulfats durch relativ grosse Mengen Eisen vollständig aufzuklären.

Bis zum Anfang dieses Jahres war keine Methode bekannt, aus eisenhaltiger Lösung reines Baryumsulfat zu fällen. In unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand haben wir dann mehrere Wege gezeigt, die doch zu diesem so oft vergebens gesuchten Ziele

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 340.

² *Z. anorg. Chem.* 21, 73—78.

führen. Wir hatten weiter gefunden, daß unter Umständen der Fehler in der Schwefelsäurebestimmung durch den Eisengehalt des Niederschlages sehr beträchtlich, nämlich 7% und mehr,¹ werden kann, und wir hatten in Aussicht gestellt, die Natur dieses Fehlers näher zu studieren. Mehr als 100 neuer, in den Versuchsbedingungen systematisch variierten Analysen² haben uns denn in unserer Erkenntnis so weit gefördert, daß wir glauben, das fragliche Phänomen jetzt zu übersehen.

Von der für alle zunächst zu besprechenden Versuche verwendeten Schwefelsäure gaben je 50 ccm im Mittel 1.0000 g Baryumsulfat.³ Zur Fällung dieser Säure wurden je 20 ccm einer Baryumchloridlösung verwendet, welche im Liter 60 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthielt, d. h., es gelangten fast 15% mehr Baryumchlorid zur Anwendung, als der Schwefelsäuremenge entsprach. Die benutzte Eisenchloridlösung enthielt 74 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 1000 ccm. Verwendet wurden davon für jeden Versuch 10 ccm, so daß immer 2FeCl_3 auf $3\text{H}_2\text{SO}_4$ kamen, ganz wie bei unseren früher mitgeteilten Fällungen.

1. Versuchsreihe (K).

Je 50 ccm Schwefelsäure und 30 ccm Wasser wurden zum Kochen erhitzt und durch 20 ccm tropfenweise zugegebenen Baryumchlorids gefällt. Nach vollständigem Erkalten wurde die Flüssigkeit vom Niederschlage möglichst vollständig abgegossen und letzterer mit 1 ccm Salzsäure von 17% und etwa 50 ccm kochenden Wassers angerührt, was noch zweimal wiederholt wurde. Nach dem Absetzen wurde das Wasser bei 1—4 noch heiß, bei 5 und 6 erst nach vollständigem Erkalten abgegossen. Dann wurde der Niederschlag mit fast kochendem Wasser auf das Filter gespritzt und auf diesem mit eben solchem Wasser gut ausgewaschen. Es wurde erhalten:

- | | | | |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1) 1.0004 g, | 2) 0.9996 g, | 3) 0.9996 g, | 4) 0.9999 g, |
| | 5) 1.0001 g, | 6) 1.0002 g, | |
| im Mittel 1.0000 g BaSO_4 . | | | |

¹ Unter gewissen Versuchsbedingungen, die leider nicht notiert worden sind, gab eine Reihe von Analysen Verluste von etwa 10% der vorhandenen Schwefelsäure.

² Um nicht wieder in den Verdacht zu kommen, daß die zum Teil recht großen Verluste an Schwefelsäure auf mangelhafte Übung meines jungen Mitarbeiters zurückzuführen seien, habe ich etwa 50 Analysen selbst ausgeführt. Die meinen sind mit (K), die THIEL's mit (T) bezeichnet. KÜSTER.

³ In Wahrheit 0.9969 g, jedoch wurden der bequemeren Übersicht wegen alle Zahlen im Verhältnis von 1.0000 : 0.9969 vergrößert.

Hiernach ist es also ohne merklichen Einfluss, ob man das Dekantierwasser gleich nach dem Absitzen, also noch heifs, abgiefst, oder ob man bis zum Erkalten desselben stehen läfst.

Es wird besonders darauf aufmerksam gemacht, dafs — im Gegensatz zu den Resultaten bei Fällung aus eisenhaltiger Lösung — die Einzelanalysen vorzüglich unter einander übereinstimmen, so dafs bei den allein ausgeführten 6 Analysen die grösste Abweichung vom Mittel nur 0.04% beträgt.

2. Versuchsreihe (K).

Je 50 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Eisenchlorid und 20 ccm Wasser ganz wie oben gefällt und behandelt, nur mit dem Unterschiede, dafs zwar die erste Mutterlauge erst nach dem Erkalten, die drei Dekantierwasser aber stets noch heifs, sobald sich der Niederschlag gut abgesetzt hatte, abgegossen wurden.

Die erhaltenen Niederschläge unterschieden sich nicht nur durch die Farbe von den aus den eisenfreien Lösungen ausgefallenen, sondern auch durch ihre sonstige Beschaffenheit. Die reinen Niederschläge sind sichtlich viel feinpulveriger, schwimmen beim Abgiefsen der letzten Mutterlauge leicht mit auf und setzen sich beim Dekantieren weit langsamer ab. Beim Trocknen im Filter trocknen sie leicht etwas zusammen. Von den grobpulverigen, sich schnell absetzenden, eisenhaltigen Niederschlägen hingegen kann man die Mutterlauge leicht bis auf den letzten Tropfen abgiefsen, nach dem Trocknen fallen sie als lauter einzelne Körnchen aus dem Filter. Beim Erhitzen im Tiegel mufs man trotz guten Trocknens bei 110° die Temperatur sehr langsam steigern, weil sonst eine plötzliche Gasentwicklung eintritt, die leicht Substanz als sehr leichtes gelbes Pulver aus dem Tiegel entführt. Der Niederschlag war nach dem Glühen stark ziegelrot und wog:

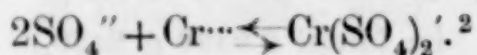
1) 0.9374 g, 2) 0.9350 g, 3) 0.9419 g, 4) 0.9417 g,
im Mittel 0.9390 g BaSO_4 .

Der Verlust an Schwefelsäure betrug also 6.5—5.8%, ein Resultat, das unsere früheren, mehrfach so ungläubig aufgenommenen Angaben durchaus bestätigt. Aber nicht nur die Grösse des Fehlers ist überraschend, sondern auch die Abweichung der einzelnen Analysen von einander; denn während oben bei der reinen Schwefelsäurefällung die grösste Abweichung vom Mittel nur 0.04% betrug, finden wir hier den zehnfachen Betrag von 0.40%. Sorg-

fältige Beobachtung beim Durcharbeiten dieser Versuchsreihe lieferte nun noch Resultate, welche nicht nur Aufschluß gaben über die Natur der eisenhaltigen Verunreinigung des Baryumsulfats, sondern auch darüber, daß trotz peinlicher Innehaltung scheinbar immer gleicher Versuchsbedingungen die Einzelanalysen doch so überraschend schwankende Resultate liefern.

Bei der Fällung der eisenfreien und der eisenhaltigen Schwefelsäure fällt zunächst ein sehr wesentlicher Unterschied auf: in ersterer Flüssigkeit erzeugte schon der erste Tropfen Baryumchlorid eine deutliche Fällung, in letzterer jedoch erst der 12. oder 13. Tropfen. Die lösende Wirkung des heißen Eisenchlorids auf Baryumsulfat ist nun zwar schon lange bekannt, aber der für uns wichtige Schluss aus dieser Thatsache ist noch nicht gezogen.

Wo Baryumsulfat aus einer Lösung ausfällt, sind Ba^{++} und SO_4^{--} in einer solchen Konzentration zusammengetroffen, daß das Löslichkeitsprodukt des Baryumsulfats überschritten worden ist; mithin wird das an sich unveränderliche Löslichkeitsprodukt in der eisenhaltigen Lösung erst überschritten, wenn etwa 12—13 mal so viel Baryumchloridlösung zugegeben ist, als in der eisenfreien Lösung. Der gedachte Effekt könnte nun dadurch zustande kommen, daß entweder die Konzentration der SO_4^{--} , oder der $\text{NB}:\text{Ba}^{++}$, oder auch beider durch das Eisenchlorid um das Vielfache verringert wird. Nach allem, was wir über das Verhalten der in Betracht kommenden Ionenarten wissen, ist eine nennenswerte Konzentrationsveränderung der Ba^{++} nicht möglich, es müssen demnach die SO_4^{--} durch irgend welche Vorgänge in der Lösung bis auf einen kleinen Bruchteil verbraucht sein. Gewisse Analogien lassen uns sofort den wahren Sachverhalt erkennen. Wie wir namentlich aus den Arbeiten RECOURA's¹ wissen, verschwinden Schwefelsäureionen aus Lösungen (praktisch) quantitativ dadurch, daß wir sie zusammen mit Chromionen erhitzen, wodurch ein komplexes Ion erzeugt wird:



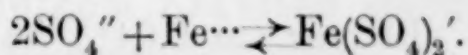
Die Reaktion verläuft von links nach rechts so vollständig, daß Baryumchlorid in der fraglichen Lösung keine Spur eines Niederschlages erzeugt. Nach dem Abkühlen verschiebt sich das Gleichgewicht wieder von rechts nach links, jedoch sehr langsam, so daß Baryumchlorid etwa erst nach einer halben Stunde

¹ *Compt. rend.* 113, 857 und 114, 477.

² resp. $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]n$.

einen Niederschlag von Baryumsulfat hervorruft. Nach dieser Zeit ist demnach erst die Konzentration des SO_4'' so groß geworden, daß zusammen mit dem zugesetzten $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$ das so außerordentlich kleine Löslichkeitsprodukt des Baryumsulfats überschritten wird.

Bei der großen Ähnlichkeit des Chromi- und des Ferriions müssen wir nun annehmen, daß auch Ferri- und Schwefelsäureionen imstande sind, zu einem der Chromschwefelsäure analogen, komplexen Ion zusammenzutreten:



Wir kennen eine Reihe von Thatsachen, welche mit dieser Annahme in Übereinstimmung sind. Ferrisulfat sowohl, wie die Eisenalaune ändern beim Erhitzen ihrer Lösungen gerade so ihre Eigenschaften, wie die analogen Chromverbindungen, namentlich büßen sie ihre Krystallisationsfähigkeit vorübergehend ein, nur sind hier die Veränderungen weder so weitgehend, noch so lange anhaltend. Auch Erscheinungen, welche darauf hindeuten, daß Ferriionen aus erhitzten Lösungen die Schwefelsäureionen fortfangen, sind bekannt, denn nur hierauf kann die recht beträchtliche Löslichkeit von Baryumsulfat in heißem Eisenchlorid beruhen, während eine kalte Lösung von Eisenchlorid Baryumsulfat nicht aufnimmt.¹

Die Hypothese, daß in erhitzter Lösung Ferri- und Schwefelsäureionen zu komplexen Gebilden zusammentreten, welche die Fehler der Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen herbeiführen,² ist nun durch Versuche auf ihre Zulässigkeit zu prüfen. Der nächstliegende Versuch ist der der Fällung in der Kälte; denn wenn die komplexen Ferrischwefelsäureionen in der Kälte nicht, oder — wohl richtiger — nur in untergeordneter Menge existieren, so können sie die Fällung der Schwefelsäure auch nicht, oder doch nur in untergeordnetem Grade stören. Dieser Schluss findet seine Bestätigung durch die

3. Versuchsreihe (K).

Je 50 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Eisenchlorid und 20 ccm Wasser wurden kalt gefällt, die Mutterlaugen nach dem Absitzen

¹ Vergl. JANNASCH, *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 329; FRESENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* 19, 55.

² Inzwischen hat auch OSTWALD anlässlich eines Referates über unsere erste Mitteilung die Vermutung ausgesprochen, daß die fraglichen Störungen durch komplexe Eisen-Schwefelsäuren herbeigeführt sein möchten. (*Zeitschr. phys. Chem.* 29, 340.)

möglichst von den Niederschlägen abgegossen. Nr. 1 und 2 wurden dann noch je 3 mal mit kaltem Wasser durch Dekantieren gewaschen, dann 3 mal mit je 1 ccm Salzsäure und je 50 ccm kochenden Wassers, worauf auf dem Filter mit heißem Wasser vollends ausgewaschen wurde. Nr. 3 und 4 wurden ebenso behandelt, jedoch unterblieb das Dekantieren mit kaltem Wasser. Es wogen:

1) 0.9997 g, 2) 1.0006 g, 3) 0.9984 g, 4) 0.9995 g,
im Mittel **0.9996 g BaSO₄**.

Das Resultat ist also nur um 0.04% zu niedrig, die größte Abweichung vom Mittel 0.12%. Daß der kleine Verlust nicht etwa durch die schlechte Filtrierbarkeit des kalt gefällten Baryumsulfats entstanden ist — das aschefreie Papier Nr. 589³ (Blauband) von SCHLEICHER und SCHÜLL hält den Niederschlag vollständig zurück — erhellt aus dem Aussehen der Niederschläge, denn sie sind ganz hell lachsfarben, also schwach eisenhaltig, und zwar Nr. 3 und 4 sichtlich stärker, als 1 und 2, bei welchen letzteren alles Eisen mit kaltem Wasser entfernt war, ehe heißes Wasser zugegeben war. Durch Fällung in der Kälte gelingt es also, trotz der Gegenwart beträchtlicher Mengen von Eisenchlorid, Schwefelsäure praktisch quantitativ und rein als Baryumsulfat abzuscheiden.

Dafür, daß Ferri- und Sulfationen auch schon in der Kälte in beschränktem Grade zu Komplexen zusammentreten, spricht übrigens auch das analoge Verhalten des Chroms: denn eine bei Zimmertemperatur frisch bereitete Lösung von Chromalaun verliert allmählich die rein violette Farbe und wird unter Volumvermehrung etwas grünlich.¹

Wenn der Grund für die fehlerhaften Resultate der Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen wirklich die Bildung von komplexen Eisenschwefelsäuren durch Erhitzen ist, und wenn deren Bildung eine mit der Zeit nicht allzu schnell fortschreitende ist, so muß sich die Zulässigkeit dieser Annahme durch das Experiment prüfen lassen. Es muß sich der Fehler in der Schwefelsäurebestimmung abhängig von der Dauer des Erhitzens ergeben, und zwar muß er mit dieser wachsen.

Die Bestätigung dieser Forderung der Theorie erbrachte die

¹ SIEWERT, *Ann.* 126; MOHR, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 4.

4. Versuchsreihe (K).

50 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser wurden zum Kochen erhitzt, während des Weiterkochens 10 ccm Eisenchlorid und dann sofort das Baryumchlorid zugegeben. Schon der erste oder doch einer der ersten Tropfen des letzteren brachte bleibende Trübung hervor, wodurch die Annahme bestätigt wird, daß hier noch weit mehr Schwefelsäureionen in Lösung waren, als nach längerem Kochen (vergl. die 2. Versuchsreihe). Die Dekantierwasser wurden immer erst nach vollständigem Erkalten abgegossen. Die nach dem Glühen stark roten Niederschläge wogen

1) 0.9541 g und 2) 0.9530 g,
im Mittel **0.9536 g**,

mithin 4.64% zu wenig.

Dieselben Versuche wurden nun nochmals wiederholt, jedoch mit dem Unterschiede, daß nach Zugabe des Eisenchlorids und vor Zusatz des Chlorbaryums noch $\frac{1}{4}$ Stunden lang gekocht wurde. Jetzt entstand erst wieder bei dem 12., resp. 13. Tropfen Baryumlösung der bleibende Niederschlag, gerade wie bei der 2. Reihe. Im Gegensatz zu dieser wurden aber die Dekantierwasser erst ganz erkaltet abgegossen. Die nach dem Glühen stark roten Niederschläge wogen

3) 0.9488 g und 4) 0.9503 g,
im Mittel **0.9496 g**,

mithin 5.04% zu wenig.

Es könnte nun auffallen, daß einmal hier die Abweichungen der einzelnen Analysen unter einander viel kleiner sind, als in der 2. Versuchsreihe, noch mehr aber, daß in dieser der kleinste Verlust an Schwefelsäure 5.81%, hier aber, bei den scheinbar gleichen Versuchen 3. und 4. der größte Verlust nur 5.12 beträgt. Sorgfältiges Beobachten brachte auch hierfür die Erklärung. Während nämlich die Mutterlauge der ersten Fällung der eisenhaltigen Lösungen stets ganz klar filtrierte, gingen die Dekantierwasser scheinbar trübe durch das Filter, denn es waren nach dem Durchlaufen dieser stets mehr oder weniger beträchtliche Trübungen im Filtrate zu beobachten. Das Durchgehen des Niederschlages war jedoch nur ein scheinbares, denn als die erste Mutterlauge und die Dekantierwasser getrennt aufgefangen wurden, erwiesen sie sich stets ganz blank. Beim Mischen der zusammengehörenden Filtrate traten dann jedoch recht beträchtliche Nachfällungen auf: die erste Mutter-

lauge enthielt überschüssiges Baryumchlorid, die Dekantierwasser Schwefelsäure! Bei der 2. Versuchsreihe oben waren so die folgenden Nachfällungen erhalten worden:

1) 0.0122 g, 2) 0.0141 g, 3) 0.0110 g und 4) 0.0107 g;

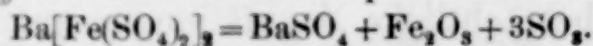
es ist wohl kein Zufall, daß diese Nachfällungen den dort erhaltenen Verlusten an Schwefelsäure

1) 6.26 %, 2) 6.50 %, 3) 5.81 % und 4) 5.83 %

parallel laufen.

Es ist leicht zu verstehen, wie diese Nachfällungen zustande kommen, und wie sie die Grösse des schließlichen Fehlers beeinflussen. Durch die heißen, salzsauren Dekantierwasser wird die mit dem Baryumsulfat ausfallende, komplexe Verbindung¹ $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$ teilweise dem Niederschlag entzogen, wobei sie zerfällt, indem Baryumsulfat beim Niederschlage bleibt, während Ferriionen und Sulfationen in der Lösung in relativ beträchtlichen Mengen nachweisbar sind. War nun die erste Mutterlauge nur unvollkommen vom Niederschlage abgegossen und zudem womöglich noch mit einem ziemlichen beträchtlichen Baryumchloridüberschusse gefällt — was aus bekannten Gründen eigentlich vermieden werden sollte — so wird die dem Niederschlage durch das erste heiße Dekantierwasser entzogene Schwefelsäure noch genug Baryumionen finden, um ganz als Baryumsulfat beim Niederschlage zu bleiben, wodurch sie nicht verloren geht. Der Fehler wird also hier ausnahmsweise einmal durch wenig sorgfältiges Arbeiten — zu großer Überschufs des Fällungsmittels, unvollkommenes Abgießen der Mutterlauge — verkleinert, und zwar recht beträchtlich. Das geschilderte Verhalten des mit der komplexen Eisenverbindung verunreinigten Niederschlages erklärt auch, warum man weit richtigere Analysenresultate erhält, wenn man den eisenhaltigen Niederschlag erst lange mit starker Salzsäure digeriert und dann unter Zusatz von Baryumchlorid

¹ JANNASCH hat l. c. durch sorgfältige Versuche nachgewiesen, daß der eisenhaltige Baryumsulfatniederschlag beim Glühen SO_3 verliert, während im Niederschlage die dem SO_3 äquivalente Menge Fe_2O_3 zurückbleibt. Er hat aus dieser Thatsache den naheliegenden Schluß gezogen, daß dem Baryumsulfat Ferrisulfat beigemischt sei (obwohl das ja nicht gerade sehr wahrscheinlich ist). Mit der Thatsache ist nun aber auch unsere Annahme in Übereinstimmung, daß die Verunreinigung des Baryumsulfats das Baryumsalz $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$ ist, denn auch dieses giebt beim Glühen äquivalente Mengen Fe_2O_3 und SO_3 , nämlich



verdünnt;¹ es erklärt aber auch, warum man noch gröfsere Fehler erhält, wenn man vor Zusatz des heifsen, sauren Dekantierwassers den letzten Überschufs von Fällungsmittel mit etwas kaltem Wasser fortwäscht. Es erklärt weiter noch, warum der Fehler recht beträchtlich gröfser ausfällt, wenn man bald nach der Fällung, sobald sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, die Mutterlauge und auch die Dekantierwasser noch heifs abgiefst; denn läfst man längere Zeit stehen, so wird der Niederschlag durch die Nachfällung nicht unbeträchtlich vermehrt, wofür die Versuchsreihen 2 und 4 Beispiele bieten. Weiter aber erklären diese, der Natur der Sache nach, in ihrem Betrage so äufserst veränderlichen Nachfällungen auch, warum die Einzelbestimmungen der Schwefelsäure aus eisenhaltiger Lösung unter einander so sehr viel mehr differieren, als die Bestimmungen aus eisenfreier Lösung; denn die Vollständigkeit des Abgiefsens der Mutterlaugen, die Dauer des Digerierens u. s. w. sind Umstände, die man teils nicht so ganz in der Hand hat, teils als vermeintlich nebensächlich nicht sonderlich beachtet.

Nachdem nun so das Wesen der Nachfällung und das Verhalten des mit der komplexen Eisenverbindung verunreinigten Niederschlages erkannt war, wurde versucht, auf Grund dieser Erkenntnis die kalte Fällung noch zu vervollkommen, da dieselbe in der 3. Versuchsreihe doch noch einen, wenn auch sehr kleinen, so doch deutlichen Verlust und merklich gefärbte Glührückstände gegeben hatte. Es wurden deshalb in der

5. Versuchsreihe (K).

50 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Eisenchlorid und 20 ccm Wasser mit 20 ccm Baryumchlorid kalt gefällt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Mutterlauge möglichst vollständig abgegossen und noch zwei mal in der Kälte mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Baryumchlorid dekantiert. Dann folgte wie üblich das Dekantieren mit 50 ccm kochenden Wassers und 1 ccm Salzsäure, jedoch unter jedesmaligem Zusatz von etwas Baryumchlorid. Zum Schlufs wurde mit kochendem Wasser auf dem Filter fertig ausgewaschen. Die Niederschläge waren auch nach dem Glühen fast rein weifs und wogen:

1) 1.0008 g, 2) 1.0001 g und 3) 0.9993 g,
im Mittel 1.0001 g.

¹ Vergl. MEINEKE, *Zeitschr. anal. Chem.* 38, 210.

In dieser Form giebt also auch die kalte Fällung fehlerfreie Resultate.

Aus den Versuchsreihen 2, 3 und 5 ist zu entnehmen, daß bei kalter Fällung die Schwefelsäurebestimmung durch die Gegenwart des Eisens nicht merklich beeinträchtigt wird, während bei der Fällung bei Siedehitze die Fehler viele Prozente betragen. Es liefs sich annehmen, daß bei mittleren Temperaturen auch die Fehler mittlere sein würden. Die

6. Versuchsreihe (K.)

brachte die Bestätigung dieser Annahme.

50 ccm Schwefelsäure, 20 ccm Wasser und 10 ccm Eisenchlorid wurden für Versuch 1 und 2 eine Stunde lang bis nahe zum Sieden erhitzt, dann rasch auf 50° abgekühlt und sofort gefällt. Für Versuch 3 und 4 wurden dieselben Mischungen direkt und möglichst schnell auf 50° erhitzt und sofort gefällt.

Die vier Fällungen sahen nicht verschieden aus, die Mutterlaugen wurden nach dem Erkaltem und längerem Stehen möglichst vollständig abgegossen, die Niederschläge wurden zunächst drei mal mit etwas kaltem Wasser, dann drei mal wie üblich mit je 1 ccm Salzsäure und 50 ccm kochenden Wassers dekantiert. Die klaren, mit den kalten Dekantierwassern vereinigten ersten Mutterlaugen gaben mit den gleichfalls klaren Dekantierwassern gemischt, recht beträchtliche Nachfällungen. Die nach dem Glühen lachsfarbenen Niederschläge wogen:

1) 0.9654 g, 2) 0.9668 g, 3) 0.9677 g und 4) 0.9620 g,
im Mittel **0.9655 g.**

Für die Gröfse des Fehlers ist es also gleichgültig, ob die Flüssigkeit kurz vor der Fällung wesentlich höher erhitzt war, oder nicht. Für die Gröfse des Fehlers ist unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich maßgebend die Temperatur, bei welcher die Fällung ausgeführt ist. Es ist dies, in Übereinstimmung mit den Resultaten der vorigen Versuchsreihe, ein Beweis dafür, daß sich hier, anders wie beim Chrom, die Gleichgewichte sehr schnell mit der Temperatur verschieben. Es war der mittlere Verlust an Schwefelsäure:

bei etwa 17° 0.04%; bei etwa 50° 3.45%
und bei etwa 100° 6.10%;

der Fehler hat also einen recht beträchtlichen Temperaturkoeffizienten.

Die Annahme, daß es das Baryumsalz einer komplexen Eisenschwefelsäure sei, welches durch sein Eingehen in den Niederschlag die Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen fehlerhaft macht, konnte nun noch auf ganz anderem Wege geprüft werden. Für Bildung und Zerfall komplexer Verbindungen ist, im Gegensatz zu reinen Ionenreaktionen, im allgemeinen eine meßbare Zeit erforderlich. Wenn nun die Fällung so geleitet wird, daß diese Zeit für die Entstehung der Komplexe nicht bleibt, so mußte auch die störende Wirkung der Komplexe auf die Fällung, d. h. der Fehler in der Analyse, ausbleiben. Die

7. Versuchsreihe (K.)

ergab in der That das erwartete Resultat.

1. 20ccm Baryumchlorid, 10ccm Eisenchlorid und 20ccm Wasser wurden zum Kochen erhitzt und unter weiterem Erhitzen, ohne Rücksicht auf die dicke Abscheidung von Eisenhydroxyd, mit 50 ccm Schwefelsäure gefällt. Nach dem Absitzen und vollständigen Erkalten wurde die Mutterlauge abgegossen und zum Niederschlage, wie auch sonst, 1 ccm Salzsäure, nach einigem Einwirken derselben 50 ccm kochenden Wassers gegeben. Als dies, wie üblich drei mal wiederholt worden war, war das Eisenhydroxyd verschwunden, so daß auf dem Filter fertig ausgewaschen werden konnte. Vom Filter war vor dem Aufgeben des Niederschlages das mit abgeschwommene Eisenhydroxyd durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure entfernt worden.

Bei dem 2. Versuch wurde wie oben verfahren, nur kam, um das lästige Ausfallen des Eisenhydroxyds zu verhindern, noch $\frac{1}{4}$ ccm Salzsäure zu der zu fällenden Lösung. Da doch noch eine schwache Ausscheidung erfolgte, so wurde zum 3. Versuch $\frac{1}{2}$, zum 4. 1 ccm Salzsäure verwendet, welche die Ausscheidung ganz verhinderten. Die kaum gefärbten Niederschläge wogen:

1) 0.9988 g, 2) 1.0054 g, 3) 1.0072 g und 4) 1.0070 g,
im Mittel 1.0046 g.

Während also die normale Fällung (2. Versuchsreihe) einen durchschnittlichen Verlust an Schwefelsäure von 6.1 % ergeben hatte, sind hier die Resultate nahe richtig, sogar etwas zu hoch. Die zu dem heißen Gemisch von Baryumchlorid und Eisenchlorid tropfende Schwefelsäure wird demnach in der That, wie vorhergesehen wurde, so schnell als Baryumsulfat ausgefällt, daß die Zeit zur Bildung

des komplexen Ions nicht ausreicht. Mit obigen Resultaten in Übereinstimmung ist es, daß merkliche Nachfällungen nicht zur Beobachtung gelangten, wie denn überhaupt die Nachfällungen sehr wesentlich für die Beurteilung der einzelnen Resultate sind. Der Grund dafür, daß die Resultate dieser Reihe im Durchschnitt etwas zu hoch ausgefallen sind, dürfte die bekannte Eigentümlichkeit des Baryumchlorids sein, leicht in den Sulfatniederschlag einzugehen, wenn es im Überschusse vorhanden ist; und letzteres ist ja während der ganzen Fällung, namentlich aber zu Anfang der Fall. Bei der folgenden Versuchsreihe wurde deshalb der Versuch gemacht, diese Fehlerquelle unschädlich zu machen, weiter aber wurde noch die Änderung vorgenommen, daß Eisen und Schwefelsäure von vornherein in einer Lösung waren, weil dies in den Fällen der Praxis der Fall zu sein pflegt.

8. Versuchsreihe (K).

20 ccm Baryumchlorid wurden zum Sieden erhitzt und unter fortwährendem Rühren und Erhitzen nahe zum Sieden das kalte Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Eisenchlorid eingetropft, worauf das Glas, in welchem letztere Mischung enthalten gewesen war, noch mit 20 ccm Wasser in mehreren Portionen nachgespült wurde.

Nach dem Absetzen und vollständigen Erkalten wurde die Mutterlauge abgegossen und noch zwei mal mit kaltem Wasser zur Entfernung der Mutterlauge mit dem überschüssigen Baryumchlorid dekantiert. Dann blieb der Niederschlag einige Stunden lang mit 1 ccm Salzsäure stehen, um darauf nach Zusatz von 5 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang erwärmt zu werden. Weiterhin wurde, wie üblich, mit 50 ccm kochenden Wassers dekantiert, das bis zum Erkalten über dem Niederschlage stehen blieb. Nachdem diese Operation, wie auch sonst noch zweimal wiederholt war, wurde auf dem Filter fertig ausgewaschen. Darauf, daß das längere Digerieren der Niederschläge mit Salzsäure und heißem Wasser diesen wirklich absorbiertes Baryumchlorid entzogen hatte, deutete schon die Thatsache, daß die Dekantierwasser mit Schwefelsäure recht beträchtliche Fällungen gaben. Die Resultate waren denn diesmal auch durchaus befriedigende, denn die nach dem Glühen weissen Niederschläge wogen:

1) 0.9997 g, 2) 1.0010 g, 3) 1.0009 g und 4) 1.0005 g,

im Mittel 1.0005 g,

also fast genau richtig, nämlich im Mittel nur 0.05 % zu viel. Auch die Übereinstimmung der einzelnen Analysen unter einander ist eine ausgezeichnete, denn die größte Abweichung vom Mittel beträgt nur 0.08 %.

Wenn nun auch durch unsere erste Mitteilung über den Gegenstand und die vorstehenden Versuche das Wesen der Verunreinigung des aus eisenhaltiger Lösung ausfallenden Baryumsulfats vollständig aufgeklärt scheint und eine Reihe von Versuchsbedingungen ermittelt wurden, bei deren Innehaltung Baryumsulfat trotz der Gegenwart von Eisen rein fällt, so haben wir doch noch weitere Versuche angestellt, um zu ermitteln, welchen Einfluß Verdünnung, Menge des gelösten Eisens und Wasserstoffionenkonzentration auf die Größe des Fehlers haben. Ob letzterer z. B. mit der Verdünnung wächst oder abnimmt, läßt sich nicht ohne weiteres vorhersagen. Mit der Verdünnung schreitet die Hydrolyse der Ferriionen fort, und mit dieser wohl auch die Bildung der komplexen Eisenschwefelsäure insofern, als nach unserer Ansicht dieser Komplex aus dem hydrolysierten Anteil des Eisensalzes entsteht. Andererseits aber wirkt nach dem Verteilungssatz die Verdünnung der Verunreinigung des Niederschlages entgegen, und es läßt sich nicht ohne weiteres vorhersagen, welcher Einfluß der überwiegende ist. Die folgende

9. Versuchsreihe (K.)

brachte den Entscheid.

1. und 2. Versuch, 50 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Eisenchlorid und 120 ccm Wasser wurden siedend heiß mit 20 ccm Baryumchlorid gefällt. Das Gesamtvolum der Flüssigkeit betrug demnach 200 ccm.

3. und 4. Versuch ebenso, aber 320 ccm Wasser, Gesamtvolum 400 ccm.

Beim Erhitzen zum Sieden bildete sich auf dem Boden der Bechergläser bei Versuch 1 und 2 ein Überzug von Eisenhydroxyd, während die Lösung klar blieb, bei Versuch 3 und 4 traten aber auch in der Lösung Flocken von Hydroxyd auf.

Nach dem Erkalten wurden die Mutterlaugen abgegossen und die Niederschläge noch drei mal mit kaltem Wasser ausgewaschen, sonst wurde wie üblich verfahren. Durch den dreimaligen Zusatz von je 1 ccm Salzsäure wurde das mechanisch beigemengte Eisenhydroxyd vollkommen entfernt. Die Niederschläge wogen:

- 1) 0.9524 g und 2) 0.9513 g,
im Mittel **0.9519 g**,
3) 0.9620 g und 4) 0.9623 g,
im Mittel **0.9621 g**.

Der Verlust an Schwefelsäure ist also, wenn die Fällung in einem Volum von 200 ccm erfolgt, im Mittel 4.81 ‰, bei 400 ccm 3.79 ‰, so daß der Verlust mit fortschreitender Verdünnung zwar beträchtlich zurückgeht, doch aber auch bei starker Verdünnung immer noch sehr groß bleibt. Die folgende

10. Versuchsreihe (K.)

behandelt den Einfluß der Eisenkonzentration bei konstanter Schwefelsäurekonzentration.

1. und 2. Versuch: 50 ccm Schwefelsäure, 20 ccm Eisenchlorid und 10 ccm Wasser wurden kochend heiß mit 20 ccm Baryumchlorid gefällt.

3. und 4. Versuch: ebenso, aber 50 ccm Eisenchlorid.

Beim Erhitzen von 1 und 2 entstand eine mässige, bei 3 und 4 eine starke Ausscheidung von Eisenhydroxyd, die im Verlauf der weiteren Operation wieder verschwand. In 1 und 2 brachte etwa der 40. Tropfen, in 3 und 4 etwa der 70. Tropfen Baryumchlorid eine deutliche Sulfatabscheidung zustande. Wie oben mitgeteilt, ist die bei Abwesenheit von Eisen schon beim ersten Tropfen, bei 10 ccm Eisenlösung etwa beim 12. Tropfen der Fall: bei wachsendem Eisengehalt werden also, wie zu erwarten, die Sulfationen immer vollständiger fortgefangen.

Die sauren Dekantierwasser waren kalt farblos, heiß stark gelb, sie gaben ganz außerordentlich starke Nachfällungen. Bei dem Dekantieren hatten die Niederschläge also beträchtliche Mengen Eisen und Schwefelsäure abgegeben. Geglüht war Nr. 1 und 2 gelbrot, Nr. 3 und 4 stark ziegelrot. Es wogen:

- 1) 0.9372 g und 2) 0.9400 g,
im Mittel **0.9386 g**,
3) 0.9491 g und 4) 0.9512 g,
im Mittel **0.9502 g**.

Die Verluste betragen demnach bei der verdoppelten Eisenmenge 6.14 ‰, bei der vervierfachen 4.98 ‰. Es hat demnach den Anschein, daß viel Eisen weniger wirkungsvoll sei, als wenig. Es ist dies jedoch augenscheinlich nur scheinbar der Fall, indem ein zweiter, im entgegengesetzten Sinne stärker wachsender Fehler das

Wachsen des uns interessierenden überkompensiert. Den Niederschlägen mischt sich bei steigendem Eisengehalt Eisen in anderer Form und wachsender Menge bei, denn sonst könnte die Intensität der Rotfärbung nicht wachsen, wenn der Fehler kleiner wird.

Die Nachfällungen waren, wie oben angegeben, sehr stark. Sie wogen bei:

1) 0.0465 g, 2) 0.0455 g, 3) 0.0340 g und 4) 0.0305 g,

es finden sich also in ihnen bis 4.65% der angewendeten Schwefelsäure, und zwar laufen sie dem Gewicht parallel den Verlusten, welche die Analysen ergaben. Addieren wir die Hauptfällung und Nachfällung, so erhalten wir

1) 0.9837 g, 2) 0.9855 g, 3) 0.9831 g und 4) 0.9817 g.

Diese Zahlen würden wir von vornherein erhalten haben, wenn wir beim Dekantieren der Niederschläge jedesmal etwas Baryumchlorid zugeben, resp. den Überschuss des Fällungsmittels nicht so sorgfältig und vollständig entfernt hätten. Der Verlust der beiden ersten Analysen würde dann im Mittel nicht 6.14, sondern nur 1.54, d. h. nur den 4. Teil betragen haben! Dieses Beispiel zeigt schlagend, in wie hohem Grade der Betrag des Verlustes durch kleine Zufälligkeiten beeinflusst wird!

Oben haben wir die Ansicht ausgesprochen, daß die Bildung der komplexen Eisenschwefelsäure die Hydrolyse der Ferriionen zur Vorbedingung hat. Wir haben weiter den Satz aufgestellt, daß das Baryumsalz der komplexen Säure den Fehler in der Schwefelsäurebestimmung hervorrufe. Folglich muß der Fehler kleiner werden, wenn die Hydrolyse durch Zufuhr von Wasserstoffionen zurückgedrängt wird. Die Resultate der folgenden

11. Versuchsreihe (K.)

sind mit diesem Schlufs in Übereinstimmung.

Versuch 1 und 2. 50 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Eisenchlorid, 5 ccm Salzsäure von 17% und 15 ccm Wasser kochend gefällt.

Versuch 3 und 4 ebenso, aber 20 ccm Salzsäure und kein Wasser. Sonstiges Verfahren wie früher. Die sauren Dekantierwasser von 1 und 2 wurden beim Erhitzen kaum merklich von 3 und 4 gar nicht gelb und gaben nur schwache Nachfällungen. Es wogen:

1) 0.9638 g und 2) 0.9663 g,
im Mittel **0.9651 g**,

3) 0.9888 g und 4) 0.9890 g,
im Mittel **0.9889 g**.

1 und 2 waren gegläht hellziegelrot, 3 und 4 lachsfarben.

Mithin ist der Verlust, wenn die Lösung bei der Fällung nur durch die angewendete Schwefelsäure sauer ist, etwa 6.1 ‰, bei Zusatz von 5 ccm Salzsäure 3.5 ‰, bei Zusatz von 20 ccm Salzsäure 1.1 ‰. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration ist demnach ein sehr beträchtlicher, der Grad des üblichen „Ansäuerns“ trägt dazu bei, den Fehler recht veränderlich zu machen.

Es wurde nun noch 7 weitere Versuchsreihen mit je 4 Einzelversuchen (von THIEL) durchgeführt, in welchen aus je 100 ccm Lösung die doppelte Menge Baryumsulfat, also je 2 g, unter den wechselndsten Bedingungen ausgefällt wurden. Diese Versuchsreihen förderten nichts wesentlich neues zu Tage, sondern bestätigten nur die oben mitgeteilten Resultate, so daß wir von ihrer Wiedergabe Abstand nehmen. Als allgemeines Ergebnis mag nur noch angeführt werden, daß die Fehler hier durchschnittlich kleiner ausfielen, jedoch ist zu bemerken, daß dies wenigstens zum Teil durch den stets erfolgten Zusatz von 2 ccm Salzsäure verursacht ist.

Wichtig sind nun aber wieder die folgenden Versuchsreihen, deren Ergebnisse leider im Widerspruch stehen mit Resultaten, welche von anderen Forschern seit dem Erscheinen unserer ersten Mitteilung publiziert worden sind.

Wir hatten gefunden,¹ daß im allgemeinen die Fehler der Schwefelsäurebestimmung verschwinden, wenn man vorhandenes Eisen aus der Form der Ferriionen in andere Formen überführt. Wir hatten deshalb, wie wir auch schon kurz mitteilten,² den mehr als nahe liegenden Versuch gemacht, die Ferriionen durch Reduktion unschädlich zu machen, obwohl uns bekannt war, daß JANNASCH und RICHARDS³ das schon vergebens versucht hatten. Es überraschte uns deshalb nicht, daß auch unsere diesbezüglichen Bemühungen resultatlos verliefen, desto mehr aber überraschte uns die Mitteilung, daß O. N. HEIDENREICH⁴ und C. MEINEKE⁵ auf dem von JANNASCH und uns vergebens betretenen Wege das angestrebte Ziel dennoch erreicht hätten. Wir hielten es deshalb für erforderlich, unsere Versuche der Schwefelsäurebestimmung aus Ferrosalze enthaltenden Lösungen zu wiederholen.

¹ *Z. anorg. Chem.* **19**, 97—103.

² *Z. anorg. Chem.* **21**, 77.

³ *Journ. pr. Chem.* [2] **39**, 326.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **20**, 233—234.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* **38**, 209—217 und 351—352.

Die Lösungen, welche für die folgenden Versuchsreihen zur Anwendung gelangten, waren:

1. Schwefelsäure, etwa 25 g H_2SO_4 in 1500 ccm Wasser;
2. Baryumchlorid, 120 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1000 ccm H_2O ;
3. Eisenchlorid, 37 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 250 ccm H_2O ;
4. Salzsäure, 1 vol. konzentrierte und 3 vol. Wasser.

12. Versuchsreihe (T).

50 ccm Schwefelsäure und 2 ccm Salzsäure und 30 ccm Wasser kochend gefällt mit 20 ccm Baryumchlorid. Weiter wie üblich. Das Baryumsulfat wog:

- 1) 2.0012 g, 2) 1.9989 g, 3) 2.0017 g und 4) 1.9982 g,
im Mittel **2.0000 g**,¹

größte Abweichung vom Mittel 0.09%.

Um nun das Eisen durch Reduktion unschädlich zu machen, wurde wie folgt verfahren:

13. Versuchsreihe (T).

Zu 50 ccm Schwefelsäure, 2 ccm Salzsäure, 20 ccm Wasser und 10 ccm Eisenchlorid wurden unter mäßigem Erwärmen im wohl bedeckten Gefäß Zinkgranalien gegeben. Als nach mehreren Stunden die Lösung farblos geworden war, wurde sie durch ein Filter abgegossen, rückständiges Zink und Filter mehrfach mit kaltem Wasser gut nachgewaschen, das Filtrat nach Zusatz von 2 ccm Salzsäure heifs gefällt.

Mutterlauge und Waschwasser gaben keine Nachfällung, wie es bei Gegenwart von Ferriionen bei heifser Fällung stets der Fall ist. Baryumsulfat geglüht schwach rötlich. Gewogen wurde:

- 1) 1.9538 g, 2) 1.9492 g, 3) 1.9831 g und 4) 1.9827 g,
im Mittel **1.9672 g**,

d. i. ein Verlust von 0.0328 g oder 1.64%.

Es zeigte sich, daß das nur mit Wasser abgewaschene, nicht gelöste Zink beträchtliche Mengen Schwefelsäure festhielt, wohl als basisches Salz, denn durch verdünnte Salzsäure ging die Schwefelsäure in Lösung. Anläßlich der

¹ In Wahrheit 1.9507 g, jedoch wurden alle Zahlen dieser und der folgenden Reihen im Verhältnis von 2 : 1.9507 vergrößert.

14. Versuchsreihe (T)

wurde deshalb, nachdem sonst wie vorstehend gearbeitet war, das Zink mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Jetzt wurde gefunden:

1) 1.9821 g, 2) 1.9846 g, 3) 1.9887 g und 4) 1.9853 g,
im Mittel **1.9852 g**,

d. h. 0.0148 g oder 0.74% zu wenig.

Die sehr schwach rötlichen Niederschläge enthielten Eisen und Zink, die nach dem Schmelzen mit Natriumkarbonat isoliert werden konnten. Beide Metalle waren wohl als Sulfate im Niederschlage gewesen und hatten beim Glühen Schwefelsäure verloren, wodurch der Verlust von 0.74% erklärt wird.

Um nicht so viel Zink in die Lösung zu bekommen, wurde anlässlich der

15. Versuchsreihe (T)

die Reduktion in bekannter Weise mit amalgamierten Zinkstreifen in der Platinschale ausgeführt; gefunden wurde:

1) 1.9855 g und 2) 1.9872 g,
im Mittel **1.9864 g**,

d. h. 0.0136 g oder 0.68% zu wenig.

Die Einzelanalysen der beiden letzten Reihen stimmen unter einander recht gut überein, was bei Gegenwart von Ferrisalzen nicht zu erreichen ist. Der ständige Verlust an Schwefelsäure von etwa 0.7% und der recht beträchtliche Gehalt des Niederschlages an Zink machte es wahrscheinlich, daß schon Zink für sich allein die Schwefelsäurebestimmung fehlerhaft machen würde. Die folgende

16. Versuchsreihe (T)

bestätigte dies. 50 ccm Schwefelsäure wurden mit Zink bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erwärmt, das Zink nach dem Abgießen der Lösung mit Wasser und Salzsäure gut abgewaschen. Das heiße Filtrat gab beim Füllen mit Baryumchlorid

1) 1.9793 g und 2) 1.9853 g,
im Mittel **1.9823 g** Baryumchlorid,

das sind 0.0177 g oder 0.89% zu wenig.

Die Niederschläge verrieten schon dadurch ihren Zinkgehalt, daß sie glühend gelblich, kalt aber schneeweiß waren. Dieses Resultat ist in voller Übereinstimmung mit einer mündlichen Mitteilung, welche mir später mein Freund BOHUSLAV BRAUNER machte. Er

hält es überhaupt nicht für möglich, Baryumsulfat aus Lösungen rein auszufällen, in welchen Schwermetallionen enthalten sind.

Wenn nun Lösungen, die an Ferrisalzen sehr reich sind (Kiesabbrände), mit Zink reduziert werden, so kommt unvermeidlich auch sehr viel Zink in die Lösung, und es läßt sich erwarten, daß die Fehler dann noch größer werden (zumal dann auch noch sehr viel Eisen zugegen ist!) Daß dem in der That so ist, zeigt die

17. Versuchsreihe (T).

50 ccm Schwefelsäure, 100 ccm Zinkchloridlösung von 17% und 30 ccm Wasser wurden siedend heiß mit Baryumchlorid gefällt, Mutterlauge und Dekantierwasser heiß abgegossen. Der Niederschlag setzte sich rasch ab und war nach dem Trocknen ein loses Pulver (wie die stark mit Eisen verunreinigten!), nach dem Glühen heiß citronengelb, kalt schneeweiß. Mutterlauge und Waschwasser gaben beim Mischen eine merkliche Nachfällung. Es wog:

1) 1.9702 g und 2) 1.9713 g,
im Mittel 1.9708 g,

also 0.0292 g oder 1.46% zu wenig.

Bei größerem Zinkgehalt werden demnach die Verluste an Schwefelsäure recht beträchtlich. Läßt man Mutterlauge und Dekantierwasser über den Niederschlägen erkalten, so finden Nachfällungen statt und der Fehler geht etwas zurück. Zwei solche Analysen (T) ergaben in guter Übereinstimmung Verluste von 1.3 und 1.2%. Setzt man den Dekantierwassern außerdem immer noch etwas Baryumchlorid zu, so wird der Fehler, wie vorauszusehen, noch etwas kleiner. In zwei Fällen wurde gefunden (T) ein Verlust von 1.0 und 1.0%.

Es dürfte auch aussichtslos sein, die Überführung des Ferrisalzes in Ferrosalz mit anderen Reduktionsmitteln versuchen zu wollen, da nach JANNASCH und RICHARDS schon Ferrosalze für sich allein die Bestimmung der Schwefelsäure fehlerhaft machen, wenn die Fehler auch nicht annähernd den Betrag erreichen, welchen Ferrisalze herbeiführen. — —

Zum Schluß wollen wir die Resultate unserer Untersuchungen über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen in die folgenden Sätze kurz zusammenfassen:

1. Fällt man Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus heißen Lösungen, welche Ferriionen enthalten, so geht das Baryumsalz der komplexen Ferrischwefelsäure, $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$, in den Niederschlag

mit ein. Hierdurch entstehen Verluste, welche bis 7% (oder mehr!) der vorhandenen Schwefelsäure betragen können.

2. Die Bildung dieses Salzes — und damit der Fehler der Analyse — kann vermieden werden

- a) durch Beseitigung der Ferriionen;
- b) durch Einhalten von Bedingungen, unter welchen sich die komplexe Säure nicht bildet.

3. Die Beseitigung der Ferriionen kann geschehen

- a) durch Ausfällen, z. B. mit Ammoniak (Abfiltrieren des Niederschlages überflüssig!);
- b) durch Überführung in Komplexe, z. B. mit Ammonoxalat.

4. Bedingungen, unter welchen die komplexe Ferrischwefelsäure nicht entsteht, bei deren Einhaltung deshalb das Baryumsulfat rein ausfällt, sind

- a) Fällung in der Kälte;
- b) die heiße, aber „umgekehrte“ Fällung, d. h. Fällung von Baryumchlorid mit der Mischung von Eisenoxysalz und Schwefelsäure.

5. Überführung der Ferriionen in Ferroionen mit Zink etc. führt nicht zum Ziele. Denn wenn auch die Bildung des ferrischwefelsauren Salzes — und damit der Hauptfehler — vermieden werden, so treten doch andere, wenn auch kleinere Fehler störend auf, nämlich Beimischung von Zinksulfat und Ferrosulfat zum Baryumsulfat.

6. Es sind somit vier Wege aufgefunden, Schwefelsäure aus Lösungen trotz der Gegenwart von Eisen in der höheren Oxydationsstufe als Baryumsulfat rein auszufällen. Keiner dieser Wege wurde durch „Probieren“ gefunden, sie waren vielmehr alle vorgezeichnet durch die Vorstellungen, welche auf der Grundlage der Ionentheorie bezüglich der analytischen Reaktionen ausgebildet worden sind.

Clausthal, im Juli 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1899.

Zur Kenntnis des Platintetrachlorids.

Von

A. MIOLATI.

Mit 3 Figuren im Text.

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Historisches. — 3. Die Leitfähigkeit der Lösungen. — 4. Acidimetrie der Lösungen. — 5. Neutralisation der Lösungen. — 6. Die Salze. — 7. Allgemeine Betrachtungen.

1. Einleitung.

Das von NORTON¹ entdeckte und von S. M. JÖRGENSEN² zuerst studierte Platintetrachlorid hat in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit verschiedener Forscher³ auf sich gezogen. In der That findet man in der anorganischen Chemie wenige andere Substanzen, welche für die Konstitution der anorganischen Verbindungen ein ebenso großes theoretisches Interesse bieten könnten, da sie uns einerseits eine neue Funktion gewisser Metallhaloïdverbindungen illustriert und andererseits neue wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution der anorganischen Säuren liefert.

Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung wurde seit langer Zeit begonnen, und wenn sie erst jetzt zur Veröffentlichung gelangt, so geschieht dies infolge der zahlreichen, zum Teil auch jetzt noch nicht überwundenen Schwierigkeiten, denen ich bei der Darstellung und der Analyse mancher Verbindungen begegnet bin. In Anbetracht der oben erwähnten neuen Publikationen über denselben Gegenstand will ich jedoch nicht mehr zögern, die bis jetzt erlangten Resultate mitzuteilen, obschon ich das erstrebte Ziel nicht ganz erreicht habe.

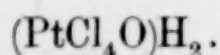
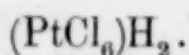
¹ *Journ. pr. Chem.* (1870) [2] 2, 469; (1872) 5, 365.

² *Ebenda* (1877) 16, 345.

³ F. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* (1897) 63, 423; J. WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1899) 28, 66; W. HITTORF und H. SALKOWSKI, *ebenda* 28, 546.

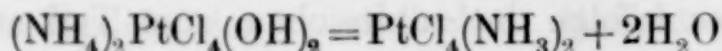
2. Historisches.

Nachdem NORTON gezeigt hatte, daß durch Einwirkung von 2 Mol. Silbernitrat aus Wasserstoffplatinchlorid ein wasserhaltiges Platintetrachlorid erhalten werden kann, war JÖRGENSEN der erste, welcher diese Verbindung näher untersuchte. Er studierte die Bedingungen seiner Bildung, das Verhalten beim Erhitzen und das Verhalten der Lösungen gegen Silbernitrat, Ammoniak und Chlorammonium. Er fand, daß das Silberchloroplatinat Ag_2PtCl_6 durch Erhitzen mit Wasser Chlorsilber abscheidet und eine Lösung liefert, welche nahezu das gesamte Platin enthält und beim Eindunsten Krystalle von $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen bei 100° 4 Mol. Wasser, während das letzte Wasser erst bei höherer Temperatur und nur unter Zersetzung der Verbindung fortgeht. JÖRGENSEN nahm deshalb an, daß das letzte Molekül Wasser zur Konstitution der Verbindung gehöre, und er betrachtete diese demnach als eine Platinchlorwasserstoffsäure, in welcher zwei Atome Chlor durch ein Atom Sauerstoff ersetzt sind.



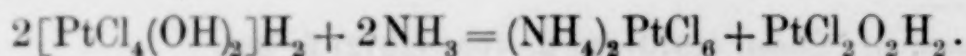
Die Verbindung verhält sich in der That wie eine Säure; mit Silbernitrat liefert sie ein Silbersalz, welches jedoch nicht der Formel $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{Ag}_2$ entspricht, sondern 1 Mol. Wasser mehr enthält, d. h. nach der Formel $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{PtCl}_4(\text{OH})_2)\text{Ag}_2$ zusammengesetzt ist. Es stellt also das Silbersalz eine Platinchlorwasserstoffsäure dar, in welcher zwei Chloratome durch zwei Hydroxyle substituiert sind.

Wird das Silbersalz mit Salmiaklösung behandelt, so erhält man Platinsemidiaminchlorid, $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$, indem sich das zuerst gebildete Ammoniumsalz nach der Gleichung



umsetzt.

Salzsäure führt das Platintetrachlorid in Wasserstoffplatinchlorid über; Salmiak und Chlorkalium scheiden aus der Lösung nur allmählich die entsprechenden Chloroplatinate, R_2PtCl_6 , ab; Ammoniak endlich bildet Platinsalmiak neben dem Oxychlorid $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2$ oder $\text{H}_2(\text{PtCl}_2\text{O}_2)$ nach der Gleichung:



JÖRGENSEN glaubt deshalb, daß das Ammoniumsalz, welches direkt aus der Säure und Ammoniak entsteht, verschieden sei von

demjenigen, welches aus dem Silbersalz durch Ammoniumchlorid gebildet wird, da die Zersetzungsprodukte ganz verschieden sind.

Nach der Arbeit von JÖRGENSEN sind unsere Kenntnisse über das Platintetrachlorid wenig vermehrt worden.

ENGEL,¹ PULLINGER² und L. PIGEON haben uns mit verschiedenen Bereitungsweisen des wasserhaltigen und des wasserfreien Platintetrachlorids bekannt gemacht. Der letztere Forscher hat bei Gelegenheit seiner bemerkenswerten chemischen und calorimetrischen Untersuchungen über einige Haloidverbindungen des Platins³ auch die Existenz von Hydraten mit 7 und mit 4 Mol. Wasser nachgewiesen, aber durch andere Gesichtspunkte geleitet, hat er sich in seiner Untersuchung nicht mit den sauren Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Platintetrachlorid beschäftigt. Dafs die wässrige Lösung von Platintetrachlorid als die einer Säure zu betrachten ist, wurde von KOHLRAUSCH⁴ nachgewiesen, indem er sich auf die Ergebnisse der Elektrolyse stützte. Beim Elektrolysieren mit schwachen Strömen erhält man nämlich an den Polen zuerst nur Wasserstoff und Sauerstoff. Die Ionen der leitenden Verbindung müssen demnach H_2 und $(PtCl_4O)$ oder $(PtCl_4OH)_2$ sein, welche dann in $PtCl_4$ und O , bzw. in $PtCl_4$, O und H_2O zerfallen.

Die Folgerungen von KOHLRAUSCH wurden von W. HITTOFF und H. SALKOWSKI⁵ durch die Bestimmung der Überführungszahlen erhärtet.

Wenig zuvor hatte J. WAGNER⁶ in seinen Studien über die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einfluß von Katalysatoren Messungen über die elektrische Leitfähigkeit wässriger Platintetrachloridlösungen mitgeteilt.

Aus diesen Zahlen sowie aus dem Verhalten als Katalysator kam WAGNER ebenfalls zu dem Schlufs, dafs das Platintetrachlorid in wässriger Lösung nur als $H_2(PtCl_4O)$ bzw. $H_2[PtCl_4(OH_2)]$ enthalten sein könne und dafs es sich nur als solches an der Leitung beteilige.

¹ *Bull. Soc. Chim. Paris* (1888) **50**, 100.

² *Journ. Chem. Soc.* (1892) **61**, 422.

³ *Ann. Chim. Phys.* (1894) [7] **2**, 433.

⁴ l. c.

⁵ l. c.

⁶ l. c.

3. Die Leitfähigkeit der Lösungen.

Die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen von Platintetrachlorid ist durchaus nicht konstant. Sie ändert sich nicht nur rasch mit der Zeit, sondern die beobachteten Werte sind auch von der Verdünnung der ursprünglichen Lösung abhängig. Deshalb stimmen die zuerst von mir erhaltenen Zahlen nicht unter einander und auch nicht mit den von J. WAGNER mitgeteilten überein.

Ich führe zur Erläuterung des Gesagten einige Zahlenreihen an; sie beziehen sich auf die Temperatur von 25°. Die Normalität der Lösungen ist auf den Gehalt an PtCl_4 bezogen. Diese wie alle anderen im folgenden mitgeteilten Zahlen sind in SIEMENS-Einheiten ausgedrückt.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	Zahlen von WAGNER:	
32	152.6	—	205.0	199.6	186.0		
64	170.1	—	222.5	216.3	206.1	v	μ
128	189.6	197.5	242.0	236.2	227.0	100	183.4
256	210.6	220.1	264.4	256.8	251.4	200	203.4
512	229.8	240.5	285.1	277.1	270.1	400	234.9
1024	248.8	260.9	306.2	295.7	—	800	276.6
2048	262.4	271.2	—	—	—	1600	323.0

Die Lösungen 3, 4 und 5 hatten mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur gestanden. Es ist klar, daß die Geschwindigkeit, mit der die Messungen und die Verdünnungen ausgeführt werden, einen großen Einfluß auf die Resultate haben muß, und es war folglich von Interesse, das Auflösen der festen Substanz ($\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$), die Bestimmungen des elektrischen Widerstandes sowie alle anderen Operationen möglichst schnell auszuführen. Die niedrigsten Zahlen sind in diesem Falle die zuverlässigsten:

v	μ^1	Selenige Säure H_2SeO_3 . ²
32	102.2	92.3
64	132.4	120.0
128	168.1	154.0
256	207.7	191.0
512	246.0	231.0
1024	276.5	267.0

¹ Dem Vorschlag von F. KOHLRAUSCH entsprechend (*Wiedem. Ann.* [1898] 64, 417, 453), habe ich diese vor langem erhaltenen Zahlen auf $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ umgerechnet (Umrechnungsfaktor 1.066)

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{10^3 \eta} = v = 10^{-3} \varphi = \begin{array}{cccccc} 32 & 64 & 128 & 256 & 512 & 1024 \\ A & 108.9 & 141.1 & 179.2 & 221.4 & 262.2 & 294.7 \end{array}$$

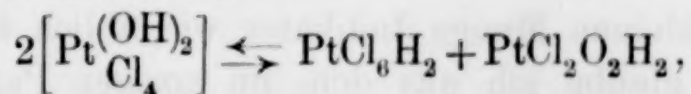
² W. OSTWALD's *Lehrbuch* 2, (1. Teil) 726.

Wie man sieht, laufen die so erhaltenen Zahlen speziell mit denen der selenigen Säure ganz parallel. Letztere Säure verhält sich, wie bekannt, in Bezug auf ihre Leitfähigkeit ganz wie eine einbasische Säure; würde man versuchen, die obige Zahlenreihe der selenigen Säure statt auf deren Molekular-, auf das Äquivalentgewicht zu beziehen, so liefse sie sich nicht mehr mit den Zahlenreihen anderer Säuren zur Deckung bringen.

Wie man daraus entnehmen muß, daß die selenige Säure sich in wässriger Lösung in die Ionen H und $(HSeO_3)$ spaltet, so muß man auch für die in den Platintetrachloridlösungen enthaltene Säure H_2PtCl_4O oder $H_2PtCl_4(OH)_2$ eine primäre Spaltung in die Ionen H und $(HPtCl_4O)$ bzw. $[HPtCl_4(OH)_2]$ annehmen.

Wie wir noch sehen werden, ist die Analogie mit der selenigen und mit ähnlichen Säuren nicht bloß auf das soeben Erörterte beschränkt, sondern ist eine viel weitgehendere.

Über die Ursache der Zunahme der Leitfähigkeit, welche die Lösungen von Platintetrachlorid zeigen, kann ich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen. J. WAGNER, welcher diese Zunahme ebenfalls beobachtet hat, nimmt unter Vorbehalt eine Zersetzung in Chlorplatinsäure und ein chlorärmeres Produkt an. Dies ist auch nach meiner Ansicht die nächstliegende Annahme; sie wäre alsdann folgendermaßen zu formulieren:



und könnte ganz gut die Vermehrung der Leitfähigkeit verständlich machen, da die entstandene Platinchlorwasserstoffsäure für sich allein mehr leiten würde als die doppelte äquivalente Menge der ursprünglichen Säure.¹

¹ Obschon ich keine Leitfähigkeitsbestimmungen von Chlorplatinsäure gefunden habe, so glaube ich doch die erwähnte Folgerung ableiten zu können. Die Wärmetönung bei der Neutralisation spricht entschieden dafür. THOMSEN hat gefunden, „daß die Größe der Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure gleich derjenigen der starken Wasserstoffsäuren ist.“ 1 Mol. $PtCl_6H_2$ (gelöst) entwickeln mit 2 Mol. NaOH (gelöst) 27216 cal., während 2 Mol. Natronhydrat mit 2 Mol. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure eine Neutralisationswärme von etwa 27400 cal. geben und die Neutralisation von 2 Mol. NO_3H 27234 cal. entwickelt. Die Chlorplatinsäure muß also in Lösung fast vollständig dissoziiert sein, da die Neutralisationswärme für jedes Äquivalent Natron 136 K. beträgt, eine Zahl, welche derjenigen der Bildungswärme des Wassers aus den Ionen Hydroxyd und Wasserstoff nahe kommt. — Die Platincyanowasserstoffsäure $Pt(CN)_4H_2$, welche von WALDEN (*Zeitschr. phys. Chem.* [1888] 2, 49) gemessen wurde, hat bei einer Verdünnung von 32 Litern eine molekulare Leitfähigkeit von 705.8.

Die erwähnte Umsetzung findet in der That unter dem Einfluß des Ammoniaks statt, wie JÖRGENSEN schon gezeigt hat.¹ Nur ist dieselbe alsdann vollständig, weil das gebildete Chloroplatinat ausgefällt wird. Die umgekehrte Reaktion, d. h. die Rückbildung der Verbindung $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ aus der Chloroplatinsäure und $\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{H}_2$ muß beim Einengen der Lösungen stattfinden, da ENGEL² das hydratisierte Platintetrachlorid aus Chloroplatinsäure und in der Kälte bereitetem Platinoxid dargestellt hat.

4. Acidimetrie der Lösungen.

Dafs die wässerigen Lösungen des Platintetrachlorids eine Säure enthalten, geht nicht nur aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit hervor, sondern kann auch aus dem Verhalten dieser Lösungen gegen Ätzalkalien bei Anwesenheit von Indikatoren geschlossen werden. Wenn zu einer wässerigen, mit etwas Phenolphthalein versetzten Platintetrachloridlösung Natronlauge oder Barytwasser hinzugesetzt wird, so tritt die rote Färbung dann auf, wenn man für 1 Molekül PtCl_4 nahezu zwei Äquivalente Alkali hinzugesetzt hat.

Ich habe gesagt „nahezu“, weil die Titrierung keine scharfe ist, da die starke braungelbe Farbe der Lösung den Farbumschlag nicht sofort und leicht wahrnehmen läßt, so dafs es unmöglich ist, mit einer sehr kleinen Menge Indikator wie üblich zu operieren.

Außerdem glaube ich aus dem im vorigen Paragraphen mitgeteilten sowie aus dem noch zu erwähnenden Verhalten der Platintetrachloridlösungen folgern zu können, dafs man die charakteristische rote Färbung der Phenolphthaleinsalze beim Titrieren vor dem Hinzufügen von zwei Äquivalenten Alkali wahrnehmen würde, wenn die Lösung ganz farblos wäre. Wie die Neutralsalze der schwefligen und der selenigen Säure, sowie diejenigen der Chromsäure etwas hydrolytisch gespalten sind, so wird dies auch für die Salze der in den Platintetrachloridlösungen enthaltenen Säure der Fall sein.

Die nachfolgend mitgeteilten Zahlen lassen jedoch über die Basizität der Säure keinen Zweifel.

I. 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung (die Normalität ist auf PtCl_4 bezogen) verbrauchten 5.95 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumhydratlösung. Die Theorie verlangt 6.25 ccm.

¹ Nach HITTORF und SALKOWSKI (l. c.) scheint auch das Kalihydrat ähnlich zu wirken.

² l. c.

II. Eine Lösung, welche 0.2054 g PtCl_4 enthielt, verbrauchte zur Neutralisation 12.05 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumhydroxydlösung; daraus berechnet sich $\frac{1}{2} (0.03366) 12.05 = 0.2028$ g PtCl_4 .¹

III. Eine Lösung, welche 0.4912 ccm PtCl_4 enthielt, wurde durch 13.4 ccm einer Barytlösung neutralisiert, die 0.0184 g Ba(OH)_2 pro Kubikcentimeter enthielt. Setzt man nun $\text{PtCl}_4 : \text{Ba(OH)}_2 = x : (0.0184) 13.4$, so berechnet sich der Gehalt der Lösung zu 0.4852 g PtCl_4 .

IV. Eine Lösung von 0.4912 g Platintetrachlorid ist durch 28.2 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlösung neutralisiert worden. Der daraus berechnete Platintetrachloridgehalt ist $\frac{1}{2} (0.03366) 28.2 = 0.4746$ g.

V. 10 ccm einer $\frac{1}{32}$ -norm. Lösung von PtCl_4 verbrauchten 6.32 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlösung. Die Theorie erfordert 6.25 ccm.

Drückt man diese Resultate in Prozenten aus, so hat man:

I.	II.	III.	IV.	V.
95.3	98.7	98.8	96.6	101.1

Trotzdem, wie schon hervorgehoben wurde, die Zahlen nicht sehr gut stimmen, so lassen sie doch die Bibasizität der in der Platintetrachloridlösung enthaltenen Säure unzweifelhaft erscheinen. Es wäre von Interesse gewesen, außer dem Phenolphthaleïn auch andere Indikatoren, zumal Methylorange, zu verwenden; die Farbe der Lösungen machte die Ausführung solcher Versuche unmöglich. Ähnlich der Phosphor- und der Arsensäure, der schwefligen und der selenigen Säure hätte sich das Platintetrachlorid einbasisch titrieren lassen.

5. Die Neutralisation der Lösungen.

Um die bis jetzt mitgeteilten Resultate zu erhärten und zu bestätigen, habe ich untersucht, wie sich die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen ändert, die stets dieselbe Menge PtCl_4 , dagegen eine immer wachsende Menge einer Basis enthalten. Ich habe also vermittelst der elektrischen Leitfähigkeit den Gang der Neutralisation der in den Platintetrachloridlösungen enthaltenen Säure genau verfolgt.

KOHLRAUSCH² ist der erste gewesen, welcher solche Versuche ausgeführt hat. Der Zusatz einer Base zu einer starken einwertigen Säure (dasselbe gilt auch für den umgekehrten Vorgang) muß, wie leicht ersichtlich ist, das Leitvermögen vermindern, weil die leicht beweglichen Ionen (OH) und H infolge der Wasserbildung verschwinden, während die weniger beweglichen Säureionen und Metallionen zurückbleiben. Bei einwertigen starken Säuren wird folglich

¹ Mol.-Gew. von $\text{PtCl}_4 = 336.6$.

² Wied. Ann. (1885) 26, 225.

der Neutralisationspunkt durch das kleinste Leitvermögen scharf markiert sein. So verhalten sich in der That die Salzsäure, die Salpetersäure und ähnliche Verbindungen. Ist dagegen die einwertige Säure sehr schwach, d. h. sehr wenig dissoziiert, so wird das Leitvermögen beim Zusatz einer Base vermehrt werden, weil durch die Salzbildung die Dissoziation vergrößert wird. Der Punkt der Neutralisierung wird in diesem Falle nicht durch ein Minimum der Leitfähigkeit charakterisiert sein, sondern von diesem Punkte ab wird im allgemeinen die Zunahme der Leitfähigkeit, welche durch eine bestimmte Menge zugefügter Base (oder Säure) hervorgerufen wird, einen anderen Wert zeigen als vorher. Bei der graphischen Darstellung des Vorganges wird man also beim Neutralisationspunkt eine Richtungsveränderung der Linie, welche die Änderung der Leitfähigkeit darstellt, zu verzeichnen haben. So verhält sich, wie D. BERTHELOT¹ gezeigt hat, die Essigsäure.

Betrachten wir nun auch das Verhalten der zweibasischen Säuren etwas näher, indem wir versuchen, die verschiedenen Grenzfälle vorausszusehen und zu charakterisieren. Dies ist leicht, wenn wir das kryoskopische Verhalten und das Leitvermögen der verschiedenen zweibasischen Säuren ins Auge fassen. Eine zweibasische Säure kann sich verhalten entweder wie die Vereinigung zweier starker einbasischer Säuren (z. B. die Schwefelsäure) oder wie die Vereinigung von zwei schwachen einbasischen Säuren (z. B. die Tellursäure), oder endlich wie wenn sie aus einer starken und einer schwachen einwertigen Säure gebildet wäre (z. B. die schweflige Säure). Sind die beiden sauren Wasserstoffatome der zweibasischen Säure stark dissoziiert, d. h. nähern sich die *i*-Werte 3, dann wird man bei dem allmählichen Zusatz eines Alkalis ein Minimum des Leitvermögens beobachten, gerade wenn man zu der Säure zwei Äquivalente Alkali hinzugefügt hat. So verhält sich nach W. R. WHITNEY² die Schwefelsäure und nach von mir ausgeführten und später zu veröffentlichenden Bestimmungen auch die Selensäure. Wenn dagegen die beiden sauren Wasserstoffe sehr wenig dissoziiert sind, d. h. wenn die *i*-Werte von der Einheit nicht sehr entfernt sind, wird das Verhalten demjenigen schwacher einbasischer Säuren ähnlich sein, nur wird man im allgemeinen in der graphischen Darstellung zwei Richtungsänderungen beobachten können, die der Bildung des sauren und des neutralen Salzes entsprechen werden. Der

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1891) [6] 24, 19.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 45.

letzte mögliche Grenzfall, welcher auch der häufigste zu sein scheint, wird von solchen zweibasischen Säuren dargestellt, für welche die *i*-Werte etwa zwei betragen, d. h. von solchen Säuren, die nur eines der sauren Wasserstoffatome stark elektrolytisch abdissoziieren, während das andere schwach saure Eigenschaften besitzt. In diesem Falle wird man ein Minimum des Leitvermögens beobachten, wenn zu der Säure 1 Mol. Alkali hinzugefügt worden ist und dann eine Zunahme, die aber eine Unstetigkeit zeigen wird in dem Punkt, welcher der Bildung des neutralen Salzes entspricht. D. BERTHELOT¹ hat gezeigt, daß z. B. die Phosphorsäure sich so verhält, was mit der Beobachtung übereinstimmt, daß die Phosphorsäure sich mit Methylorange einbasisch, mit Phenolphthalein zweibasisch titrieren läßt.²

Aus den in dem dritten und vierten Abschnitt mitgeteilten Ergebnissen konnte man leicht voraussehen, daß die in den Lösungen des Platintetrachlorids vorhandene Säure das zuletzt geschilderte Verhalten der zweibasischen Säuren besitzen würde. In der That hat der Versuch die Folgerungen der Theorie bestätigt.

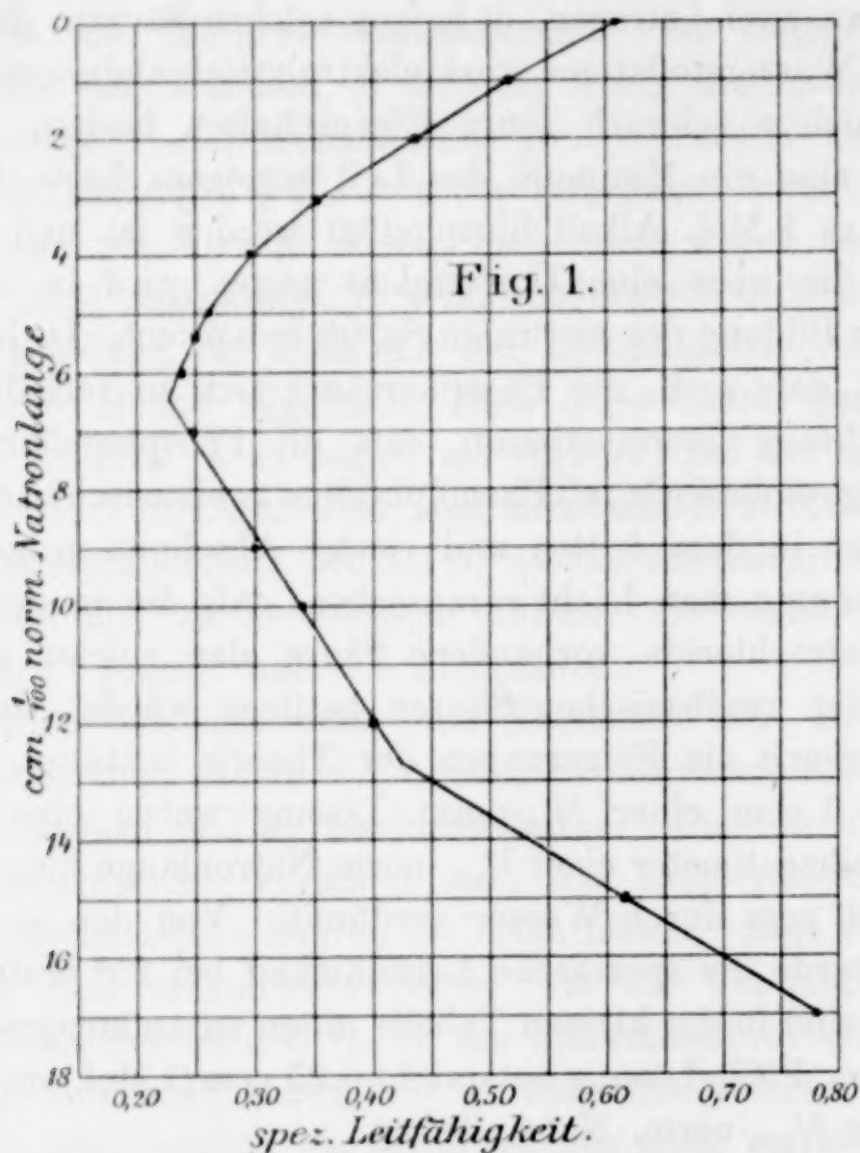
1. Zu 1 ccm einer $\frac{1}{16}$ -norm. Lösung wurde eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter einer $\frac{1}{100}$ -norm. Natronlauge hinzugefügt und dann auf 25 ccm durch Wasser verdünnt. Von den so erhaltenen Lösungen wurde die spezifische Leitfähigkeit bei 25° bestimmt. Die Ergebnisse sind in der kleinen Tabelle unten zusammengestellt. 1 ccm der $\frac{1}{16}$ -norm. PtCl_4 -Lösung entspricht 6.25 ccm (1 Mol.) resp. 12.5 ccm (2 Mol.) der $\frac{1}{100}$ -norm. Natronlösung.

ccm $\frac{1}{100}$ -norm. NaOH	Spez. Leitfähigkeit in SIEMENS	Mol. NaOH pro 1 Mol. PtCl_4
0	0.610	0.00
1	0.519	0.16
2	0.436	0.32
3	0.357	0.48
4	0.296	0.64
5	0.262	0.80
6	0.235	0.96
7	0.247	1.12
9	0.302	1.44
10	0.342	1.60
12	0.403	1.92
15	0.619	2.40
17	0.778	2.72

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1893) [6] 28, 5.

² JOLY, ebenda (1885) [6] 5, 137; ENGEL, ebenda (1886) [6] 8, 573; GEISSLER, *Pharm. Centralbl.* (1894) 15, 145.

Die Fig. 1 stellt den Neutralisationsvorgang mit großer Deutlichkeit graphisch dar.

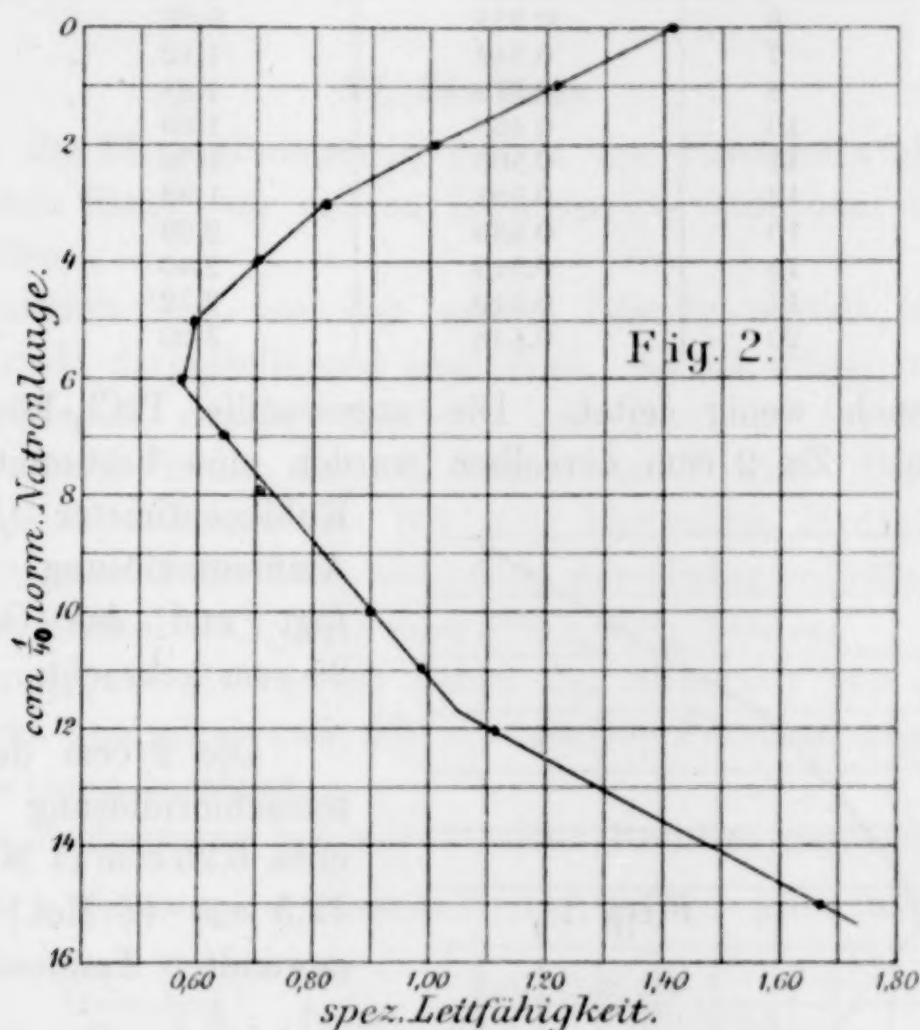


2. Es wurde der Versuch mit einer etwa 4 mal konzentrierteren Platintetrachloridlösung wiederholt, die Ergebnisse waren dieselben.

ccm $\frac{1}{100}$ -norm. NaOH	Spez. Leitfähigkeit in SIEMENS	Mol. NaOH auf 1 Mol. PtCl_4
0	1.421	0.000
1	1.227	0.171
2	1.011	0.342
3	0.832	0.514
4	0.710	0.685
5	0.595	0.856
6	0.579	1.028
7	0.656	1.199
8	0.720	1.370
10	0.900	1.712
11	0.985	1.883
12	1.109	2.056
15	1.669	2.568

Die Lösung enthielt 0.04912 g PtCl_4 pro Kubikcentimeter; zu 1 ccm dieser Lösung wurde diesmal eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter einer $\frac{1}{40}$ -norm. Natronlösung hinzugefügt und dann wieder auf 25 ccm verdünnt. Die Resultate sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die Resultate dieser Tabelle sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.



Die beiden ausgezeichneten Punkte entsprechen den theoretisch berechneten, da in der That 1 ccm der angewandten Lösung 5.84 ccm (1 Mol.) resp. 11.68 ccm (2 Mol.) der $\frac{1}{40}$ -norm. Natronlösung entspricht.

3. Die beiden Knicke, welche dem sauren und dem neutralen Salz entsprechen, treten noch deutlicher hervor, wenn man statt Natronlauge eine Ammoniaklösung anwendet. Man beobachtet zuerst eine Abnahme des Leitvermögens, bis das erste Wasserstoffatom neutralisiert ist, dann nimmt die Leitfähigkeit zu, bis auch das zweite Wasserstoffatom neutralisiert ist, und endlich bleibt die Leitfähigkeit auch beim weiteren Hinzusetzen von Ammoniak nahezu konstant, weil, wie bekannt, das Ammoniumhydroxyd wenig dissoziiert ist und

ccm $\frac{1}{100}$ -norm. NH_3	Spez. Leitfähigkeit in SIEMENS	Mol. NH_3 auf 1 Mol. PtCl_4
0	0.711	0.00
1	0.651	0.16
2	0.547	0.32
3	0.478	0.48
4	0.419	0.64
5	0.373	0.80
6	0.338	0.96
7	0.342	1.12
8	0.379	1.28
10	0.458	1.60
11	0.503	1.76
12	0.531	1.92
13	0.536	2.08
15	0.540	2.40
17	0.540	2.72
20	0.548	3.20

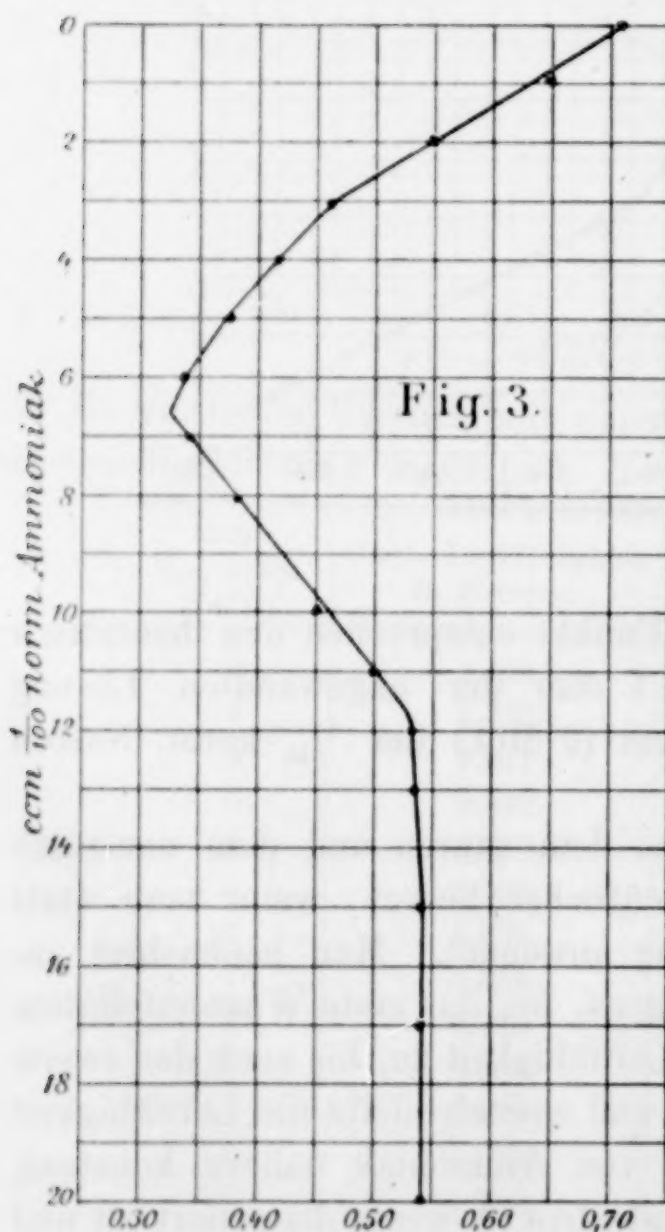
folglich auch wenig leitet. Die angewandte PtCl_4 -Lösung war $\frac{1}{32}$ -normal. Zu 2 ccm derselben wurden eine bestimmte Anzahl

Kubikcentimeter $\frac{1}{100}$ -norm. Ammoniaklösung hinzugefügt und das Ganze auf 25 ccm gebracht.

Die 2 ccm der Platintetrachloridlösung entsprachen 6.25 ccm (1 Mol.) bzw. 12.5 ccm (2 Mol.) der angewandten Ammoniaklösung.

In der Fig. 3 sind die mitgeteilten Ergebnisse graphisch dargestellt.

Die Resultate dieser Neutralisationsversuche lassen nur die Interpretation zu, daß in der Platintetrachloridlösung eine zweibasische Säure enthalten ist, von welcher nur eines der zwei vertretbaren Wasserstoffatome stark saure Eigenschaften besitzt.



Diese Schlusfolgerung wurde auch durch die Untersuchung der Lösungen anderer anorganischer Säure bestätigt.¹ Die Chromsäure, die schweflige, die selenige, die phosphorige Säure verhalten sich ganz wie die erwähnte platinhaltige Säure. Für einige der genannten Säuren war schon, entweder durch das thermochemische oder durch das elektrische und acidimetrische Verhalten eine Verschiedenheit in der Stärke der beiden sauren Wasserstoffatome konstatiert worden.

VI. Die Salze.

Für die Charakterisierung der in der Platintetrachloridlösung befindlichen Säure war es von Interesse zu versuchen, neue Salze darzustellen.

JÖRGENSEN hat aus der sauren Lösung mittels Silbernitrat ein Silbersalz dargestellt und analysiert. Es ist schon im Anfange dieses Aufsatzes erwähnt worden, daß man aus der Zusammensetzung dieses Salzes für die Säure die Formel $\{PtCl_4(OH)_2\}H_2$ ableiten muß, während das bei 100° beständige Hydrat, welches durch Erhitzen an der Luft nicht ohne Zersetzung entwässert werden kann, die Formel $PtCl_4 \cdot H_2O$ oder $(PtCl_4O)H_2$ besitzt.

HITTORF und SALKOWSKI haben das Silbersalz von JÖRGENSEN von neuem analysiert und die von diesem Forscher gegebene Zusammensetzung bestätigt.

Eine Bestimmung hat mir dasselbe Resultat gegeben.

0.4031 g Substanz, im Wasserstoffstrom geglüht, gaben 0.2829 g Rückstand.

Gefunden:	Berechnet für	
	$PtCl_4(OH)_2Ag_2$:	$(PtCl_4O)Ag_2$:
70.18	70.03	72.24

Das von JÖRGENSEN studierte Verhalten der wässerigen Platintetrachloridlösungen gegen Ammoniak liefs es sehr wenig wahrscheinlich erscheinen, Alkalisalze der Säure in festem Zustand erhalten zu können. In der That haben HITTORF und SALKOWSKI beim Versuch, das Kaliumsalz darzustellen, Kaliumplatinchlorid und einen braunen Rückstand ($PtCl_2O_2H_2$?) erhalten. Die mit 2 Mol. Natron versetzte $PtCl_4$ -Lösung liefs beim Eintrocknen über Schwefelsäure eine braune Masse zurück, die zu einer genauen Untersuchung wenig

¹ Über die Ergebnisse dieser Untersuchung werde ich bald berichten. Studiert wurden bis jetzt die schweflige, die selenige, die tellurige, die phosphorige und die arsenige Säure, ferner die Chrom-, Arsen-, Molybdän-, Selen-, Tellur-, Bor-, Jod- und Überjodsäure.

einladend war; die Existenz eines neutralen Natronsalzes in der Lösung läßt sich jedoch durch Leitfähigkeitsversuchen leicht nachweisen.

Ich habe Mischungen von PtCl_4 -Lösungen und Natronlauge so hergestellt, daß sie in 32 Liter ein Äquivalentgewicht des neutralen Natriumsalzes $\frac{1}{2}(\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Na}_2)$ enthielten. Die bei 25° angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen gaben die folgenden Zahlen, die das Mittel mehrerer Bestimmungsreihen sind.

v	μ^1	μ^∞
32	86.40	111.4
64	90.20	111.2
128	93.30	109.3
256	97.03	109.0
512	103.4	111.4
1024	105.8	111.8

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32} = 19.4$ beweist, daß in der Lösung das Neutralsalz einer zweibasischen Säure enthalten ist, denn es ist bekannt, daß die Leitfähigkeitszunahme der äquivalenten Salzlösungen zwischen den Verdünnungen $v=32$ Liter und $v=1024$ Liter etwa 10 Einheiten für jedes Natriumatom beträgt.

Die dritte Kolonne enthält die Werte des Leitfähigkeitsmaximums, die man mittels einer Tabelle von BREDIG² aus den für die einzelnen Verdünnungen beobachteten Leitfähigkeitswerten berechnen kann. Der Mittelwert ist 110.7, woraus sich die Wanderungsgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}\{\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\}$ gleich $110.7 - 49.5^3 = 61.5$ berechnen läßt.

Ich habe ferner versucht, das Kupfer-, das Zink- und das Cadmiumsalz darzustellen, aber ohne befriedigende Resultate zu erhalten. Zu diesem Zweck habe ich auf eine konz. Lösung von Platinchlorid die frisch gefällten Hydrate der erwähnten Metalle im Überschufs und bei gelinder Erwärmung einwirken lassen. (Unter denselben Bedingungen werden auch die Karbonate leicht zersetzt.) Nach einer gewissen Zeit wurde das überschüssige Hydrat abfiltriert und die Lösung über Schwefelsäure ins Vakuum gestellt. In keinem der drei untersuchten Fälle schied die Masse Krystalle ab, sondern sie trocknete zu einem teigigen, braunen, aber klaren Gummi ein. Diese Rückstände waren alle in Wasser und Alkohol äußerst leicht lös-

¹ Siehe Anmerkung auf S. 448

$v = 10^{-3}q =$	32	64	128	256	512	1024
A	92.1	96.1	99.5	103.4	110.1	112.8

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 198.

³ Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions.

lich, sie enthielten Platin, Chlor und das dem angewandten Hydrat entsprechende Metall.

Ich habe versucht, zwei dieser rückständigen Massen, die cadmium- und die zinkhaltige, weiter zu reinigen. Sie wurden deshalb in absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit trockenem Äther versetzt. Es schieden sich chamois-gelbe Flocken ab, die, rasch filtriert und mit Äther nachgewaschen, samt dem Filter auf Phosphorsäureanhydrid ins Vakuum gestellt wurden. Das Filtrat war in beiden Fällen stark platinhaltig. Nach kurzer Zeit ballten sich die Niederschläge wieder zu einem Gummi zusammen, das aber am folgenden Tage hart und spröde geworden war, so daß es sich leicht pulvern liefs.

Ich habe diese Pulver analysiert und folgende Resultate erhalten.

Zinkverbindung.

I. 0.4500 g Substanz wurden in essigsaurer Lösung mit Magnesiumband reduziert und gaben 0.1805 g Platin. Im Filtrat wurde das Chlor bestimmt und 0.5240 g Chlorsilber gewogen.

II. 0.5794 g Substanz, reduziert wie oben, gaben 0.2313 g Platin.

Werden diese Resultate in Prozenten ausgedrückt, so erhält man:

Gefunden:		Berechnet für	
		$\{PtCl_4(OH)_2\}Zn + 3H_2O:$	$\{PtCl_4(OH)_2\}Zn:$
Pt = 40.0	39.9	39.8	44.7
Cl = 28.7	—	28.9	32.5

Cadmiumverbindung.

0.5547 g Substanz wurden mit Magnesiaband in essigsaurer Lösung reduziert, wobei sie 0.2211 g Platin lieferten. Die von Platin abfiltrierte Flüssigkeit wurde in zwei Hälften geteilt, in der einen wurde das Chlor, in der anderen das Cadmium bestimmt. Es wurde somit 0.3406 g Chlorsilber und 0.0840 g Cadmiumsulfid erhalten.

Drückt man diese Resultate in Prozenten aus, so hat man:

Gefunden:		Berechnet für $PtCl_4(OH)_2Cd:$
Pt = 39.9		40.4
Cl = 30.4		29.4
Cd = 23.7		23.2

Die Resultate der Analyse beider Verbindungen müssen mit großer Vorsicht aufgenommen werden. Die Eigenschaften der analysierten Substanzen erlaubten keine gründliche und sichere Reinigung, ferner konnte man auch wenig an den Bereitungsbedingungen ändern, so daß eine Wiederholung der Versuche keinen großen Wert haben konnte.

Durch doppelten Umsatz konnte ich bloß zwei Salze, ein Thallium- und ein Bleisalz, erhalten, die aber nicht normal zusammengesetzt sind.

Thallosalz.

Eine wässrige Lösung von Platintetrachlorid wurde mit der Auflösung eines Thallosalzes versetzt. Ich habe am Anfang eine Mischung von Thalloacetat und überschüssigem Natriumacetat angewandt, um eine eventuelle Hydrolyse des sich bildenden Salzes durch freie Mineralsäuren zu vermeiden; ich fand dann, daß man auch mit Thallosulfat oder Thallonitrat ganz gute Resultate erhält. Der Niederschlag wird rasch und möglichst vollständig von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig kaltem Wasser rasch gewaschen, darauf mit Alkohol und Äther behandelt. Das über Schwefelsäure getrocknete Pulver ist von chamois-gelber Farbe, wie überhaupt alle Salze derselben Säure mit farblosem Metallionen, und in Wasser unlöslich; es wird aber beim längeren Stehen in Berührung mit demselben, zumal bei Gegenwart freier Säure, teilweise zersetzt, wie man aus der Färbung, welche die Lösung annimmt, ersehen kann. Behufs Analyse dieses Salzes habe ich zuerst versucht, wie es NILSON bei der Analyse des Thallochloroplatinits PtCl_4Ti_2 gemacht hat, das Salz durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Platin und Thallosulfat überzuführen. Allein die Zersetzung erfolgt wahrscheinlich bei einer zu hohen Temperatur, so daß ein Teil des Thalliums verloren geht. Um Thallium, Platin und Chlor zu trennen und zu bestimmen, kann man verschieden verfahren. Will man z. B. Platin und Thallium bestimmen, so giebt man das Salz in ein Porzellanschiffchen und glüht dasselbe zuerst im Wasserstoffstrom, dann im Salzsäurestrom. Letztere Operation ist notwendig, weil nur so das Platin frei von Thallium erhalten werden kann. Letzteres sammelt sich als Chlorid zum Teil am Ende des Rohres, zum Teil geht es in die vorgelegten Wasser enthaltenden U-Röhren über. Das Chlorid wird dann gesammelt, in Jodid übergeführt und gewogen. Reduziert man das Salz durch Aluminium und verdünnte Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen oder mit alkalischer Natriumformiatlösung, so ist das Platin stets thalliumhaltig, wie aus den die Bunsenflamme grün färbenden Dämpfen hervorgeht. Wenn man so verfahren hat, muß das Platin, vor dem Wägen, lang und stark geglüht werden. Mit diesem Reduktionsverfahren erhält man aber das gesamte Chlor in Lösung, so daß es sich leicht bestimmen läßt.

I. 0.8507 g Substanz hinterließen nach dem Glühen im Wasserstoff- und Salzsäurestrom 0.2412 g Platin.

II. 0.8574 g Substanz, mit Natriumformiat reduziert, gaben 0.2476 g Platin und 0.7340 g Chlorsilber.

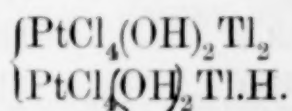
III. 0.6428 g Substanz, in Wasserstoff- und Salzsäurestrom geglüht, hinterließen 0.1825 g Platin und 0.4718 g Jodthallium.

IV. 0.9696 g Substanz wurden mit Aluminiumpulver und verdünnter Schwefelsäure reduziert und lieferten 0.2785 g Platin und 0.8365 g Chlorsilber.

Drückt man diese Analysenresultate in Prozenten aus, so hat man:

		Gefunden:				Berechnet
		I.	II.	III.	IV.	für $\text{Pt}_2\text{Cl}_8\text{Tl}_3\text{O}_4\text{H}_5$:
Pt	=	28.35	28.88	28.42	28.72	28.75
Cl	=	—	21.16	—	21.33	20.93
Tl	=	—	—	45.26	—	45.21

Wie man sieht, kann das Salz durch Vereinigung eines Moleküls neutralen und eines Moleküls sauren Salzes entstanden gedacht werden.



In der Litteratur habe ich vergebens nach analogen Thalliumsalzen gesucht. Mit ihm vergleichbar ist nur ein Salz der Unterphosphorsäure (H_2PO_3 oder $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) und zwar $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.¹

RAMMELSBERG² hat außer dem neutralen und dem halbgesättigten Thallohypophosphat $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_6$ und $\text{Tl}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ auch ein Salz von der Zusammensetzung $2\text{Tl}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_6$ dargestellt. Jedoch ist die Formel dieses Salzes mit der des von mir gefundenen nicht vollkommen analog. Ob die in der Platintetrachloridlösung enthaltene Säure der Unterphosphorsäure analog ist oder nicht, kann ich vor der Hand noch nicht entscheiden, da man von der letzteren Säure nicht einmal weiß, ob ihr die einfache oder die doppelte Formel zukommt.

Ich habe die Verbindung $\text{Pt}_2\text{Cl}_8\text{O}_4\text{H}_5\text{Tl}_3$ mit einer Auflösung von Thallosulfat auf dem Wasserbade einen Tag lang digeriert. Die Flüssigkeit blieb farblos und die Substanz unverändert, wie die folgende Platinbestimmung bewiesen hat.

0.8306 g Substanz gaben nach dem Glühen im Wasserstoff- und im Salzsäurestrom 0.2352 g Platin oder in Prozenten 28.32.

¹ DAMMER, *Handbuch* II, 2. Teil 175.

² Berliner Akademie 1891, S. 369.

Daraus muß man schließen, daß die analysierte Verbindung unter den innegehaltenen Bedingungen einzig und allein gebildet wird.

Bleisalz.

Versetzt man eine Lösung von Platintetrachlorid mit einem Bleisalz, so erhält man eine chamois-gelbe Fällung. Die Fällung ist jedoch nicht quantitativ, denn die Flüssigkeit bleibt stets stark gelbbraun gefärbt. Wird die Fällung mit einer Mischung von Blei- und Natriumacetat vorgenommen, so ist das Resultat nicht besser. Die erhaltenen Niederschläge wurden mit kaltem Wasser gewaschen, bis es fast farblos durchging, dann mit Alkohol gespült und endlich über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Sie hatten jedoch keine konstante Zusammensetzung, die Analysen wichen sehr erheblich von einander ab; nur einige Male wurden Zahlen erhalten, die annähernd mit denjenigen stimmen, welche die Formel $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Pb}$ erfordert.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 33.7	36.7 35.6
Cl = 24.5	21.9 —
Pb = 35.8	35.6 36.0

Um ein Salz von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, mußte ich das Wasser möglichst ausschliessen. Deshalb habe ich eine Lösung von $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in gewöhnlichem, starkem Alkohol, mit einer ebenfalls alkoholischen kalten Bleiacetatlösung gefällt. Die Fällung ist nahezu quantitativ, denn die Flüssigkeit wird fast farblos. Es wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit kein Blei mehr enthielt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Pulver besitzt die gewöhnliche bräunlich-gelbe Farbe und hat bei der Analyse Zahlen geliefert, welche mit der Formel $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ stimmen.

Zum Zweck der Analyse habe ich das Salz durch Magnesiumband und verdünnte Essigsäure unter gelindem Erwärmen zersetzt, das Platin abfiltriert und in der vom Platin befreiten Lösung das Blei und das Chlor bestimmt.

I. 0.6944 g Substanz, wie oben beschrieben behandelt, gaben 0.1636 g Platin, 0.5117 g PbSO_4 und 0.4813 g Chlorsilber.

II. 0.8757 g Substanz gaben 0.2094 g Platin und 0.6865 g Bleichromat.

Dies entspricht:

Gefunden:	I.	II.	Berechnet für $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$:
Pt =	23.56	23.91	23.80
Pb =	50.44	50.21	50.56
Cl =	17.13	—	17.32

Beim Versetzen der alkoholischen Platintetrachloridlösung mit einer ebenfalls alkoholischen Uranylacetatlösung habe ich die Abscheidung eines pulverförmigen, ziegelrot gefärbten Körpers beobachtet. Die mit ihm in Berührung stehende Lösung war noch stark platinhaltig. Das abfiltrierte, mit Alkohol (worin es löslich war) und Äther gewaschene und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Pulver erwies sich aber uranfrei und zeigte einen Platin- und einen Chlorgehalt, welche mit der Formel $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stimmten.

0.6024 g Substanz, mit Magnesiumband und Essigsäure reduziert, lieferten 0.2847 g Platin und 0.8400 g Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	= 47.66	47.3
Ct	= 34.7	34.5

Ein Hydrat dieser Zusammensetzung wurde, wie am Anfang schon erwähnt worden ist, von ENGEL erhalten.

VII. Allgemeine Betrachtungen.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchung ist der experimentelle Beweis anzusehen, daß das Platintetrachlorid die Funktion eines Säurenhydrids besitzt. Durch Vereinigung mit Wasser entsteht aus ihm eine zweibasische Säure, deren Eigenschaften und Eigentümlichkeiten wir oben kennen gelernt und besprochen haben.

Was die Frage nach der Formel der freien Säure betrifft, so hat die vorliegende Untersuchung keinen neuen entscheidenden Anhaltspunkt gebracht, und wir haben nur das von JÖRGENSEN zuerst dargestellte Silbersalz, welches für die vorliegende Frage einen reellen Wert besitzt. Es scheint mir, daß die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Silbersalzes schon genügen, um zwischen den Formeln $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{H}_2$ und $(\text{PtCl}_4(\text{OH})_2)\text{H}_2$ zu wählen, da die Unlöslichkeit des Salzes in Wasser, und die Thatsache, daß die Silbersalze fast immer krystallwasserfrei sind, nicht zu Gunsten der Formel $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sprechen. Gegen den Einwand, den man erheben konnte, daß eine Verbindung „ $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ in festem Zustande nicht bekannt sei, kann man das von NILSON beobachtete Verhalten der wässerigen Lösungen der Platochlorwasserstoffsäure gegenüberstellen.¹ Durch Zersetzung des Baryumchloroplatinits mit Schwefelsäure hat NILSON eine Lösung der freien Säure erhalten; diese Säure, welche nach

¹ *Journ pr. Chem.* (1877) [2] 15, 290.

der Zusammensetzung ihrer Salze 2 Mol. Salzsäure mit 1 Mol. PtCl_2 verbunden, enthalten sollte, verliert beim Eindampfen ihrer Lösung im Vakuum und bei gewöhnlicher Temperatur die Hälfte der Salzsäure und liefert Krystalle von der Formel $\text{PtCl}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Beim Eindampfen der Platintetrachloridlösungen würde nun etwas ähnliches vor sich gehen, da das Wasser, welches sich an PtCl_4 addiert, prinzipiell dieselbe Rolle spielt, wie die Salzsäure, welche sich mit PtCl_2 oder PtCl_4 vereinigt. Es sei auch daran erinnert, daß PIGEON¹ durch Erhitzen von Platinchlorwasserstoffsäure im Vakuum auf Wasserbadtemperatur und bei Gegenwart von geschmolzenem Kalihydrat, eine Verbindung $\text{PtCl}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten hat. Jedenfalls ist die Stabilität des aus dem Platintetrachlorid und Wasser entstandenen sauren Komplexes weit geringer als die des Radikals der Platinchlorwasserstoffsäure und der Chloroplatinate.

Um die aus Platintetrachlorid und Wasser sich bildende Säure rationell zu benennen und sie gleichzeitig mit den anderen sauren, chlorhaltigen Verbindungen des vierwertigen Platins in Beziehung zu setzen, könnte man sie sämtlich auf die Platinsäure $\text{PtO}_3\text{H}_2 + x \text{ aq}$ zurückführen, indem man sie aus letzterer durch Substitution von Sauerstoff durch Chlor entstanden denkt; im Namen könnte man gleichzeitig die Zahl der an Stelle des Sauerstoffes eingetretenen Chloratome bezeichnen. So würde man die gewöhnliche Platinchlorwasserstoffsäure PtCl_6H_2 , Hexachlorplatinsäure, oder kurzweg, wie dies schon manchmal geschieht, Chlorplatinsäure nennen, weil sämtliche Sauerstoffatome der Platinsäure durch Chlor substituiert sind. Unsere Verbindung $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ wäre demnach die Tetrachlorplatinsäure und ihre Salze wären als Tetrachloroplatinate zu bezeichnen. Die von JÖRGENSEN erhaltene, in Wasser lösliche Verbindung $\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{H}_2$, könnte entweder als eine Dichloroplatinsäure oder als dessen Anhydrid aufgefaßt werden. Ferner sind noch zwei Verbindungen bekannt, die sich von einer Monochlorplatinsäure ableiten. Durch Zusatz von überschüssigem Kalkwasser zu wässriger Chlorplatinsäure entsteht im Dunkeln kein, im Sonnenlicht sehr rasch ein weißer oder gelbweißser, pulveriger Niederschlag, der die Zusammensetzung $2\text{CaO} \cdot \text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ besitzt.²

Die Formel dieser Verbindung kann auch folgendermaßen geschrieben werden $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, womit sie sich den anderen

¹ l. c.

² HERSCHEL, *Ann. Chem. Pharm.* 3, 317; J. WEISS und BÖBEREINER, ebenda 14, 18, 252; JOHANNSEN, ebenda 155, 204.

chlorhaltigen Verbindungen anschliesst. JOHANNSEN hat auch eine analoge Baryumverbindung erhalten, die aber weniger Wasser enthält, $\text{Pt}_4\text{Ba}_4\text{Cl}_4\text{O}_{10} + 11\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{PtCl}(\text{OH})_5)_4\text{Ba} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$.

Es wäre natürlich wünschenswert, daß das Studium dieser seit langem bekannten und nahezu vergessenen Verbindungen wieder aufgenommen würde.

Endlich möchte ich noch zwei andere Platinverbindungen erwähnen, die mit der Tetrachlorplatinsäure in Beziehung gebracht werden könnten. Der von SCHÜTZENBERGER erhaltene Körper¹ $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erscheint als der Äthylester der Tetrachlorplatinsäure $\{\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und das Platinsemidiaminchlorid $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ könnte als das Amid der Tetrachlorplatinsäure aufgefaßt werden, da es analog den anderen Amiden, nach JÖRGENSEN, wie am Anfang dieser Abhandlung bemerkt worden ist, aus dem Ammoniumsalz durch Wasserabspaltung entsteht.

Das interessante Verhalten, als Säureanhydrid zu fungieren, ist nicht bloß auf das Platintetrachlorid beschränkt; HITTOFF und SALKOWSKI haben dieselbe Eigenschaft, obschon weniger ausgesprochen, auch für das Goldtrichlorid nachgewiesen und ich zweifle nicht daran, daß auch Chloride anderer Metalle der Platingruppe dasselbe Verhalten zeigen werden.

Gemeinschaftlich mit Herrn cand. chem. J. BELLUCCI bin ich damit beschäftigt, andere der Tetrachlorplatinsäure analoge Platinverbindungen darzustellen, um zu untersuchen, ob die Substitution der Chloratome durch andere Radikale zu beständigeren Verbindungen führt.

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 350.

Rom, Istituto Chimico, September 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1899.

Über die Äthylenverbindungen des Nickels.

Von

N. S. KURNAKOW.

Über das Verhalten des Nickelchlorürs zu Äthylendiamin.¹

Beim Hinzufügen von Äthylendiamin zur wässrigen Lösung von Nickelchlorür ist eine sehr scharfe Veränderung der Farbe in der gebildeten Flüssigkeit zu beobachten, die abhängig von der Menge des Äthylendiamins ist.

Die grüne, Nickel enthaltende Lösung wird zuerst blau; bei Überschufs von Äthylendiamin erhält sie dann aber eine violettrote Nüance.

Auf diese Weise beobachten wir hier alle Phasen der sogenannten „Erhöhung“ der farbigen Nüancen (Versetzung derselben in der Richtung zum violetten Ende des Spektrums), die das Anschliessen von Wasser, Ammonium und der Amine zu den metallischen Salzen oder im allgemeinen die Hydratationsprozesse charakterisieren.²

Die blauen und violett gefärbten Lösungen können mit Wasser verdünnt werden, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden und unterscheiden sich von einander nicht nur in der Nüance, sondern auch durch ihre Reaktionen. Die nähere Untersuchung hat gezeigt, dafs dieselben verschiedene komplexe Salze der Zusammensetzung $\text{NiCl}_2 \cdot n \text{ en} \cdot m \text{ H}_2\text{O}$ ³ enthalten, die sich unter einander in einem beweg-

¹ Von den Resultaten dieser Arbeit wurde referiert in der chemischen Abteilung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft in der Sitzung am 3. Dezember 1898 (*Journ. russ. chem. Gesellsch.* **30**, 872); *Chem. Zeitung* **1899**, 41.

² N. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Gesellsch.* (1897) **29**, 706; *Z. anorg. Chem.* **17**, 210.

³ $\text{en} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

lichen Gleichgewicht befinden, abhängig von der Menge des vorhandenen Äthylendiamins.

Beim Verdampfen der violetten Lösungen scheiden sich grofse, violett gefärbte, rhomboidische Plättchen ab, bis zu 1 cm lang, von der Zusammensetzung $\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{ en} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung ist ganz unveränderlich an der Luft, leicht löslich bei Erwärmen im Wasser, und sie scheidet sich beim Erkalten wieder ab, ohne irgend ein Merkmal von Zersetzung.

Bei Gegenwart eines Überschusses von Äthylendiamin wird die Löslichkeit in Wasser bedeutend vermindert. Die Analyse wurde ausgeführt mit der aus Wasser umkrystallisierten und lufttrockenen Substanz:

I. 0.5810 g gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.4827 g AgCl und beim Fällern durch Elektrolyse 0.0992 g metallisches Ni.

II. 0.4106 g verloren nach dem Trocknen bei 105° 0.0451 g Wasser.

Berechnet nach der Formel

$\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:

Cl = 20.52 %

Ni = 17.05 „

H_2O = 10.40 „

Gefunden:

I. II.

20.55 % —

17.07 „ —

— 10.98 %

Das Produkt hatte nach dem Austrocknen bei der Analyse II die violett-rosa Nüance behalten, welche dem Pulver des wasserhaltigen Anfangssalzes eigen war. Nur an den Rändern der Masse konnte man Spuren einer grünlich-blauen Verwitterung bemerken, woraus man schliessen konnte, dafs eine Abscheidung eines kleinen Teiles von Äthylendiamin mit dem Wasser stattgefunden hatte. Im Zusammenhange damit wurde der Verlust beim Trocknen etwas gröfser als die theoretische Menge (10.98 anstatt 10.40 %) gefunden.

Konzentrierte wässerige Lösungen, $\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{ en} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sind violett und die verdünnten violett-rot gefärbt. Das Verhalten derselben zu den Reagentien scheint sehr charakteristisch zu sein und deutet auf die verhältnismässige Stabilität des komplexen metallischen Radikals $\text{Ni} \cdot 3 \text{ en}$ hin.

1. Mit K_2PtCl_4 bildet sich sofort ein reichlicher, hellrosa schattierter Niederschlag, aus mikroskopischen Nadelchen des Chloroplatinats $(\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{ en})\text{PtCl}_2$ bestehend.

2. H_2PtCl_6 fällt sogleich, ja sogar in den allerverdünntesten Lösungen von $\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{ en}$, braungelbe Flocken, die dem äufseren Ansehen nach sehr ähnlich dem Eisenhydroxyde sind. Unter dem

Mikroskop stellt dieses Chloroplatinat eine Anhäufung von feinen, baumartigen Nadeln dar.

3. Unterschwefelsaures Natrium erzeugt einen violetten krystallinischen Niederschlag.¹

4. Eine Lösung von J in JK scheidet einen roten Niederschlag von Polyjodid aus.

5. Das Hinzufügen von Alkohol fällt das violette Salz aus den wässerigen Lösungen.

Ganz andere Verhältnisse äußern die blauen Lösungen, die die erste Phase der Einwirkung von Nickelchlorür auf Äthylendiamin darstellen. Diese können auch durch Zusammenmischen der Lösungen des violetten Salzes $\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{en} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und des Nickelchlorürs hergestellt werden.

Bis jetzt gelang es mir nicht, diese zu krystallisieren. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder im Exsiccator über Schwefelsäure gehen diese Flüssigkeiten in eine amorphe (klebrige, blaue) Masse über, in der manchmal grüne Einschliefungen von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erscheinen in dem Fall, wenn das letzte Salz im Überschufs angewendet wurde. Ungeachtet dessen läßt das Verhalten der blauen Lösungen zu den Reagentien in denselben die Existenz leicht löslicher Hydratformen des komplexen Salzes $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{en}$, entsprechend dem Typus $\text{NiX}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ der Ammoniumsalze, vermuten. K_2PtCl_4 fällt in einer gewissen Zeit aus diesen Lösungen ein Chloroplatinat $(\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{en})\text{PtCl}_2$, als gut ausgebildete, sechsseitige, orangerot gefärbte Prismen aus.

I. 0.4643 g der an der Luft getrockneten Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.5278 g AgCl.

II. 0.7899 g gaben nach dem Schmelzen mit schwefelsaurem Kali 0.2957 g Pt und beim Füllen durch Elektrolyse 0.0930 g metallisches Nickel.

Berechnet nach der Formel

$\text{PtCl}_2(\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)$:

Pt = 37.79 %

Cl = 27.52 „

Ni = 11.42 „

Gefunden:

I.

II.

—

37.95 %

28.11 %

—

—

11.78 „

Bei der Wirkung von Natriumchloroplatinat auf eine konzentrierte blaue Lösung bildet sich allmählich ein orangegelber Niederschlag, der aus kleinen quadratischen, sehr schwer löslichen Plättchen einer Zusammensetzung $\text{PtCl}_2(\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{en})$ besteht. Für die

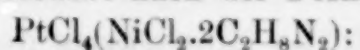
¹ Diese letzte Verbindung wurde erhalten von ROERDAM (*Oversigt over det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger* 1888, 77).

Analyse wurde die Verbindung mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen:

I. 0.7438 g gaben nach der Berechnung mit schwefelsaurem Kalium 0.2430 g metallisches Pt.

II. 0.7086 g gaben nach dem Zusammenschmelzen mit einem Gemisch von Soda und Salpeter 1.0821 g AgCl.

Berechnet nach der Formel



Pt = 32.22 %

Cl = 36.29 „

Gefunden:

I.

II.

32.67 %

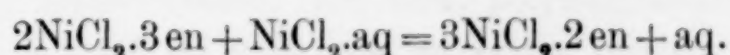
—

— 36.90 %

Alkohol und unterschwefelsaures Natrium fällen nichts aus den blauen Lösungen; eine Lösung von J in KJ scheidet einen stahlgrau gefärbten Niederschlag von Polyjodid ab. Mineralsäuren und Schwefelammonium zerstören beide Arten von Lösungen.

Aus dem soeben erwähnten Beispiele tritt die Beziehung zwischen den Veränderungen der Farbe und der Zusammensetzung, die für die Prozesse eines Hydratationstypus charakteristisch ist, in besonderer Schärfe hervor. Die „Erhöhung“ der farbigen Nüance beim Übergange von den blauen zu den violetten Lösungen hängt von der Aufnahme des Äthylendiamins in das blaue Salz $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{en}$ ab; dabei bildet sich eine violette Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{en}$.

Die entgegengesetzte Umwandlung der violetten Lösung in die blaue (die „Erniedrigung“ der Farbe) kann erklärt werden mit einer Abnahme von Äthylendiamin aus $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{en}$ laut der Gleichung:



Der Unterschied zwischen den Äthylendiaminverbindungen des Nickels und den betreffenden wässerigen und ammoniakalischen Lösungen besteht darin, daß die Komplexe $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{en}$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{en}$ sich in den wässerigen Lösungen in einem beinahe nicht zersetzten Zustande befinden.

Die Unveränderlichkeit der Farbe der blauen und violetten Lösungen beim Verdünnen zeigt an, daß die umgekehrte Reaktion der Verdrängung des Äthylendiamins durch Wasser aus dem komplexen Salze sich nur in unbedeutendem Maße vollzieht, und daher ist anzunehmen, daß die Reaktion



hauptsächlich in der Richtung der Bildung einer komplexen Verbindung des Nickels mit Äthylendiamin vor sich geht.

Mit den Worten der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ausgedrückt, müßte man sagen, daß in dem gegebenen Falle die von der Hydratation der Metallsalze bestimmten, grün gefärbten Normalionen des Nickels gar nicht vorhanden sind. Ihrer Stabilität nach stellen die Äthylendiaminverbindungen des Nickels sozusagen eine Übergangsstufe zu den komplexen Salzen des Platins dar, in denen das Ammoniak so fest haftet, daß es sich aus der komplexen Verbindung nicht ausscheidet, weder durch die Einwirkung des Wassers, noch von Säuren.

Die nähere Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der oben beschriebenen Lösungen kann uns interessante Thatsachen über den Zustand der gelösten Substanzen und über die chemische Natur der Ionen im allgemeinen angeben.¹

¹ Als diese Abhandlung schon druckfertig war, erschien die interessante Arbeit von Herrn A. WERNER über die Äthylendiaminverbindungen des Nickels und anderer zweiwertigen Metalle (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* **21**, 201). Durch Verdunsten der blauen Äthylendiaminlösungen von NiBr_2 und NiJ_2 ist es Herrn A. WERNER gelungen, die blauen Verbindungen $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{en} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiJ}_2 \cdot 2\text{en} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Typus $\text{NiX}_2 \cdot 4\text{NH}_3$) im krystallinischen Zustande zu erhalten.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1899.

Referate.

Allgemeines.

Dichtbestimmung von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten, von R. Freiherr von HIRSCH. (*Wiedem. Ann.* **69**, 456—478.)

Der Verf. kommt zu dem sehr auffallenden Resultate, daß das kritische Volumen für Dampf und Flüssigkeit verschieden sei. Der Unterschied der beiden letzteren würde demnach bei der kritischen Temperatur nicht verschwinden.

F. W. Küster.

Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung, von M. REINGANUM. (Göttingen 1899, *Inaugural-Dissertation*, vom Verfasser übersandt.)

Es wird eine Zustandsgleichung von der Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \frac{(v-b)^4}{v^3} = RT$$

entwickelt. Bezüglich des Eigenvolumens der Moleküle wird gefunden, daß das kritische Volumen aller Stoffe 6.9 mal so groß ist, als das Eigenvolumen, während bei Siedetemperatur das Volumen nur 2.64 mal so groß ist, als das Eigenvolumen. Bei nicht polymerisierten Stoffen ist die kritische Dichte 3.8 mal so groß, als sie einem idealen Gase zukommen würde.

F. W. Küster.

Die Rolle der Medien im Lösungsvorgang, von J. W. BRÜHL. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 1—63.)

Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metalllösungen, von K. STOECKL und L. VANINO. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 98—112.)

Über elektrolytische Gasentwicklung, von W. A. CASPARI. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 89—97.)

Über Phototropie, von W. MARCKWALD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 140—145.)

Phototropie wird das bekannte Phänomen der im Dunkeln zurückgehenden Lichtwirkung genannt.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie.

Bildung von Ozon bei der Zersetzung von Wasser durch Fluor, von H. MOISSAN. (*C. R. de l'Acad. des sciences* **129**, 570—573.)

Wird Wasser bei 0° durch Fluor zersetzt, so enthält der entweichende Sauerstoff über 14% Ozon. Da Fluor auf elektrischem Wege billig darstellbar ist, so ist hier ein billiges Verfahren der Ozongewinnung gegeben.

F. W. Küster.

Die Persulfate des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums, von A. R.

FOSTER und C. F. SMITH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 934—936.)

Beiträge zur Spektralanalyse von Neodym und Praseodym, von

W. MUTHMANN und L. STÜTZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2653—2677.)

Analytische Chemie.

Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate, Selenate und Phosphate, von R. W. TUNNEL und E. F. SMITH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 929—932.)

Apparate.

Methoden zur Erzielung konstanter Temperaturen von 100—700°, von M. BODENSTEIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 113—139.)

Über Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der Kohlensäurebestimmung, von R. SCHALLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1899**, 878—880.)

Einfacher Schutz für eingeschmolzene Platindrähte, von W. PALMAER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2570—2571.)

Das seit Jahren bewährte Mittel, eingeschmolzene Platindrähte durch umgeschmolzene Glasröhren zu schützen, hat auch der Verf. als praktisch erprobt.

F. W. Küster.

Bücherschau.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse, von H. BEHRENS. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. 242 Seiten. Mit 96 Figuren im Text. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1899.) Preis 6 Mk.

Das vorliegende Werk ist wohl die ausführlichste und zuverlässigste Anleitung zur mikrochemischen Analyse, welche es giebt. Besonders wertvoll ist es, daß bei den einzelnen Elementen immer die minimalsten Mengen angegeben sind, welche durch die besprochene Reaktion noch nachgewiesen werden können. Die mikrochemische Analyse wird — eine Folge unserer Unterrichtsverhältnisse in der Chemie — gegenwärtig kaum irgendwo gelehrt, deshalb auch nur in sehr bescheidenem Umfange angewendet. Es ist deshalb doppelt freudig zu begrüßen, daß die ebenso ausführlichen wie zuverlässigen Anleitungen des Buches Jeden in stand setzen, sich der oft so erstaunlich scharfen und zuverlässigen mikrochemischen Methoden zu bedienen. Welcher ungeahnt vielseitigen Anwendung dieselben fähig sind, ergibt freilich erst das Studium des vorliegenden Buches.

F. W. Küster.

Darstellung der 32 möglichen Krystallklassen auf Grund der Deck- und Spiegelachsen nebst Beschreibung von Achsenmodellen zur Demonstration der Symmetrieverhältnisse der Krystalle, von H. BAUMHAUER. 36 Seiten. Mit 32 Figuren im Text und einer Tafel. (Leipzig, WILH. ENGELMANN, 1899.) Preis 2 Mk.

Das Buch setzt Vertrautheit mit den Lehren der Krystallographie voraus und verfolgt methodische Ziele. Es will zeigen, wie das Gebiet den neueren Anschauungen entsprechend zweckmäßig zu behandeln ist.

F. W. Küster.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchungen von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenstände, von F. ELSNER. 7. Auflage. 852 Seiten mit 182 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (Hamburg und Leipzig, LEOP. VOSS, 1900.) Preis 14 Mk.

Das allgemein eingebürgerte und geschätzte Werk bedarf einer empfehlenden Besprechung nicht mehr. Die rasche Aufeinanderfolge der Auflagen beweist zur Genüge seine Brauchbarkeit. Auch diese neueste ist wiederum durchaus umgearbeitet und wesentlich vermehrt.

F. W. Küster.

Stereochemische Forschungen, herausgegeben von W. VAUBEL. Bd. I, Heft 1 und 2. (München, M. RIEGER, 1899.)

Der Verf. hofft, daß sich die von ihm zunächst in zwanglosen Heften herausgegebenen „Stereochemischen Forschungen“ zu einer selbständigen

stereochemischen Zeitschrift auswachsen möchten. Diese Gefahr erscheint nicht eben groß; denn die Zahl der Fachgenossen dürfte nicht bedeutend sein, welche so vagen, oft mehr als schlecht begründeten¹ Spekulationen Geschmack abgewinnen, wie sie in den Publikationen VAUBEL's immer wiederkehren.

F. W. Küster.

Die chemischen Vorgänge in der Photographie, von R. LUTHER. 96 Seiten. (Halle, W. KNAPP, 1899.) Preis 3 Mk.

Das vorliegende Büchlein bildet das 36. Heft der „Encyklopädie der Photographie“. Es ist aus 6 „Hochschulvorträgen für jedermann“ entstanden, die der Verf. im Winter 1898 in Leipzig gehalten hat. In einer „Einführung“ weist W. OSTWALD darauf hin, daß es an der Zeit sei, den gewaltigen Aufschwung, welchen die reine Chemie durch den Ausbau der fundamentalen Gedanken VAN'T HOFF's erfahren hat, in allen anderen Gebieten zur Geltung zu bringen, welchen chemische Vorgänge zu Grunde liegen. Alle diese Gebiete müssen in derselben Weise belebt und umgestaltet werden, wie es mit der theoretischen Chemie selbst geschehen ist. Wie das im besonderen für die Photographie zu geschehen hat und zum Teil schon geschehen ist, behandelt in äußerst fesselnder und anregender Form das vorliegende Werkchen, das ohne Zweifel einen dankbaren und sehr großen Leserkreis finden wird, da es trotz der strengen Wissenschaftlichkeit seines Inhalts sehr gemeinverständlich geschrieben ist.

F. W. Küster.

Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen, von K. E. HARZ. 314 Seiten mit 59 Abbildungen im Text und einer Spektraltafel. (Erlangen, PALM und ENKE, 1899.) Preis 3.20 Mk.

Das Buch bietet zu besonderen Bemerkungen keinen Anlaß: Inhalt und Darstellung wie üblich. Erst Gesetze und Begriffe, Hypothesen und Theorien, dann erst die Thatfachen. Zahlreiche Rechenaufgaben, meist stöchiometrischen Inhalts, finden sich durch das ganze Buch verteilt. Im Vorwort versichert der Verf., daß die neueren Forschungen Berücksichtigung gefunden haben. Hiermit nicht recht zu vereinen ist die Thatfache, daß die Atomgewichte mit Wasserstoff als Einheit auf Sauerstoff gleich 15.96 bezogen sind. Die Ausstattung des Buches — Abbildungen, Druck, Papier — ist für den mäßigen Preis eine anerkennenswerte.

F. W. Küster.

JUSTUS VON LIEBIG und CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN. Briefwechsel 1853—1868. Mit Anmerkungen, Hinweisen und Erläuterungen von G. W. A. KAHLBAUM und E. THON. 278 Seiten. (Leipzig, JOH. AMBR. BARTH, 1900.) Preis 6 Mk.

Der vorliegende stattliche Band bildet das 5. Heft der von KAHLBAUM herausgegebenen „Monographien aus der Geschichte der Chemie“.

¹ Vgl. die Publikation A. THIEL's im *Journ. f. prakt. Chem.*, Januar 1900.

Er enthält 133 Briefe, welche während der oben angegebenen Jahre zwischen LIEBIG und SCHÖNBEIN gewechselt wurden, „diplomatisch getreu“ wiedergegeben, so daß also alle Eigenheiten der großen Forscher erhalten blieben, was natürlich für jeden von größter Wichtigkeit ist, dem daran liegt, ein möglichst getreues Bild der Verf. zu gewinnen. Für die Publikation zugeschnittene Briefe können das natürlich nie leisten und sie verlieren dadurch einen großen Teil ihres Wertes. Dem unermüdlichen Herausgeber der Monographien gebührt unser Aller Dank für seine emsigen Bemühungen um die Geschichte der Chemie. *F. W. Küster.*

Leitfaden der praktischen Elektrochemie, von W. LÖB. 249 Seiten mit 112 Figuren. (Leipzig, VEIT & Comp., 1899.)

Das vorliegende Werk ist augenscheinlich als Hand- und Hilfsbuch für den praktisch arbeitenden Elektrochemiker gedacht und als solches freudig zu begrüßen. Es soll eine Ergänzung der theoretischen Lehrbücher der Elektrochemie sein. Jedoch ist es das nicht ausschließlich, indem auch Kapitel theoretischen Inhalts eingestreut sind. Das Buch will also in erster Linie speziell für den Elektrochemiker das sein, was das bekannte OSTWALD'sche Handbuch allgemein für den Physiko-Chemiker ist. Aber beide Bücher unterscheiden sich sehr wesentlich: während das OSTWALD'sche von einer reichen Erfahrung diktiert ist, ist das LÖB'sche vorwiegend aus der Litteratur zusammengetragen. Hieraus erklärt sich, daß in dasselbe so manches aufgenommen ist, was in der Praxis längst überholt wurde. Warum z. B. von Seite 19—23 wörtlich wiedergegeben wird, was OSTWALD in seinem Handbuche über das Kapillarelektrometer sagt, läßt sich kaum verstehen, da das OSTWALD'sche Werk doch in der Hand jedes Elektrochemikers ist, und die auf Seite 19 wiedergegebene, dem OSTWALD'schen vor 6 Jahren erschienenen Buche entnommene Abbildung des Kapillarelektrometers hat keine Ähnlichkeit mehr mit den sinnreich konstruierten, von Jahr zu Jahr vervollkommenen Apparaten, wie sie der OSTWALD'sche Mechaniker F. O. R. GOETZE wirklich liefert. Auch die Bemerkung über das DOLEZALEK'sche Quadrantenelektrometer (S. 23 unten) ist irreführend. Dieses Instrument ist bei all seiner Vorzüglichkeit leider so schwierig in der Behandlung, daß gewöhnliche Menschen damit erfahrungsgemäß nicht zustande kommen. Die Ansicht des Verf., daß der DU BOI-REYMOND'sche Schlüssel wohl am häufigsten benutzt werde, vermag der Referent nicht zu teilen; denn obwohl letzterer ziemlich alle Laboratorien Deutschlands kennt, in welchen Elektrochemie in größerem Umfange betrieben wird, so hat er doch gerade diesen Schlüssel zufälligerweise nie im Gebrauch gesehen. Die Technik hat eben längst kompändiosere Formen in großer Zahl geschaffen. Die auf Seite 187—191 geschilderte Anwendung des Kapillarelektrometers ist auch nicht mehr gerade die zweckmäßigste der bekannten. Man gelangt viel schneller und bequemer mit weit einfacheren Hilfsmitteln zum Ziele, wenn man nach

OSTWALD eine konstante Stromquelle (Akkumulator) durch einen Widerstandsdraht schließt und mit einem Gleitkontakt den kompensierenden Punkt aufsucht.

F. W. Küster.

Gesammelte Abhandlungen, von MORIZ TRAUBE. (Berlin, 1899.)

Es scheint für das mehr oder weniger zur Neige gehende organische Zeitalter der Chemie besonders charakteristisch zu sein, daß die Geschichtsforschung eine Reihe von Männern ersten Ranges zu Tage fördert, die, während die „Großen“ Lärm machten, in aller Stille in den Tiefen der Natur nach Gold gruben. In diesem Lichte der einsamen Größe erschien uns kürzlich SCHÖNBEIN, als er gelegentlich der Wiederkehr seines hundertsten Geburtstages in Basel gefeiert wurde und nun sein Lebensbild und sein Lebenswerk durch eine Reihe ausgezeichneten Vorträge vor uns als Ganzes entrollt wurde, und als wir Einsicht nahmen in die meisterlich geschriebenen Darstellungen und historischen Veröffentlichungen über SCHÖNBEIN's Leben und Werke von G. W. A. KAHLEBAUM.

Auch MORIZ TRAUBE tritt uns in dem vorliegenden Bande seiner gesammelten Abhandlungen als ein Forscher ersten Ranges entgegen, welcher, unbeirrt von den Moden der Zeit und dem Tadel der Zeitgenossen, seinen Weg wandelt, in der sicheren Voraussicht, daß das, was er schreibt, den Keim der Lebensfähigkeit in sich trägt, während anderes fallen muß. Wir finden in diesem Buche natürlich alle die bedeutenden Arbeiten TRAUBE's wieder, seine Theorie der Fermentwirkung, die Arbeiten über Zellbildung, Zellwachstum, Endosmose, Niederschlagsmembranen und endlich die stattliche Reihe der Arbeiten über das Wasserstoffsuperoxyd. Nichtsdestoweniger muß gesagt werden, daß im historischen Zusammenhange und der historischen Reihenfolge, wie dieselben hier abgedruckt sind, der Eindruck, den man von diesen Arbeiten enthält, sich ganz bedeutend steigert, und so findet die Chemie auch heute noch manches Goldkorn hier liegen, das noch nicht genügend ans Licht gekommen ist. Die außerordentlich klare Lehre, die sich aus dem Zusammenhange der Arbeiten über das Wasserstoffsuperoxyd ergibt in Bezug auf die Fähigkeit der Moleküle, als solche ebenfalls in Verbindungen eintreten zu können, scheint mir besonders vom elektrochemischen Standpunkte aus im höchsten Grade beachtenswert. Hier sind vielfach bereits die Ansätze dazu vorhanden, welche uns zu den Ansichten von TRAUBE führen werden.

Somit haben sich die Herausgeber der Schriften ihres Vaters, die Herren HERMANN und WILHELM TRAUBE, mit diesem Buche ein Verdienst erworben, welches gelobt werden muß. Den Aufsätzen TRAUBE's ist ein kurzer, dem Nekrolog G. BODLÄNDER's auf MORIZ TRAUBE entnommener Lebensabriss vorangeschickt. Ein sehr hübsches Porträt zielt das sonst auch vom Verleger gut ausgestattete, in angenehm breitem und großem Drucke ausgeführte Werk.

Richard Lorenz.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam,
H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London, A. WERNER-Zürich,
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 10. Januar 1900. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 2.50.

Hierzu eine Beilage der Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg.

Inhalt.

	Seite
C. Benedicks, Beiträge zur Kenntnis des Gadoliniums. Mit 2 Figuren im Text	393
Jan v. Zawidzki, Über Rhodanatokobaltiake	422
F. W. Küster und A. Thiel, Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. III	424
A. Miolati, Zur Kenntnis des Platintetrachlorids. Mit 3 Figuren im Text	445
N. S. Kurnakow, Über die Äthylenverbindungen des Nickels	466
Referate	
Bücherschau	473

Titel und Inhaltsverzeichnis zu Band XXII.

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Referate und der Bücherschau.

<p>Baumhauer, H., Darstellung der 32 möglichen Krystallklassen 473.</p> <p>Behrens, H., Anleitung zur mikroskopischen Analyse 473.</p> <p>Bodenstein, M., Methoden zur Erzielung konstanter Temperaturen von 100–700° 472.</p> <p>Brühl, J. W., Die Rolle der Medien im Lösungsvorgang 471.</p> <p>Caspari, W. A., Über elektrolytische Gasentwicklung 471.</p> <p>Elsner, F., Die Praxis des Chemikers 473.</p> <p>Foster, A. R. und Smith, C. F., Die Persulfate des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums 472.</p> <p>Harz, K. E., Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen 474.</p> <p>Hirsch, R. Freiherr von, Dichtebestimmung von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten 471.</p> <p>Kahlbaum, G. W. A. und Thon, E., Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853–1868 474.</p> <p>Löb, W., Leitfaden der praktischen Elektrochemie 475.</p> <p>Luther, R., Die chemischen Vorgänge in der Photographie 474.</p> <p>Marckwald, W., Über Phototropie 471.</p>	<p>Moissan, H., Bildung von Ozon bei der Zersetzung von Wasser durch Fluor 471.</p> <p>Muthmann, W. und Stützel, L., Beiträge zur Spektralanalyse von Neodym und Praseodym 472.</p> <p>Palmaer, W., Einfacher Schutz für eingeschmolzene Platindrähte 472.</p> <p>Reinganum, M., Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung 471.</p> <p>Schaller, R., Über Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der Kohlensäurebestimmung 472.</p> <p>Smith, C. F., s. Foster, A. R.</p> <p>Smith, E. F., s. Tunnel, R. W.</p> <p>Stoeckl, K. und Vanino, L., Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metalllösungen 471.</p> <p>Stützel, L., s. Muthmann, W.</p> <p>Thon, E., s. Kahlbaum, G. W. A.</p> <p>Traube, M., Gesammelte Abhandlungen 476.</p> <p>Tunnel, R. W. und Smith, E. F., Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate, Selenate und Phosphate 472.</p> <p>Vanino, L., s. Stoeckl, K.</p> <p>Vaubel, W., Stereochemische Forschungen 473.</p>
---	--

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten werden im nächsten Hefte mitgeteilt werden.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufsereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreissig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller **Bücher, Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Clausthal, Bergakademie
ersucht.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. — Ein Band kostet M 12.—.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzelle Raum. Bei gröfseren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Das mikroskopische Gefüge der **Metalle und Legierungen.**

Von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

Preis gebunden M 14.—.

Den grossen Genuss und die Freude an fleissiger und gründlicher Arbeit, die mir das vorliegende Buch gewährte, kann ich dem Verfasser nicht besser vergelten, als durch die Empfehlung seines Werkes an alle Fachgenossen, die sich über das Wesen der Metalle durch das Mikroskop unterrichten wollen. Ich darf dies mit um so gröfserer Freudigkeit thun, als der Verfasser auch dem praktischen Metallurgen wertvolles und äufserst anregendes Material bietet. Er giebt in ernster Arbeit eine reiche Fülle von Thatsachen, die der Verfasser durch eigene Studien neu begründete oder durch gewissenhaftes Nachprüfen der Funde anderer befestigte

Stahl und Eisen (Düsseldorf), 1894, No. 22.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**.

Soeben erschienen:

Mikrochemische Technik

von

H. Behrens.

—+— Preis Mark 2.— +—

== Ausführlicher Prospekt liegt diesem Hefte bei. ==

Richter *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen*

Wöchentlich 1—2 Lieferungen.

Verzeichnet etwa 75 000 Verbindungen.

Einleitung auch englisch, französisch, italienisch.

— Nie versagendes Generalregister zum Beilstein. —

Prospekte durch die Buchhandlungen.

Hamburg.

Leopold Voss.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate.

Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

